

Universidad Nacional del Litoral

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

Adsorción de átomos sobre
superficies y estudio de
propiedades electrónicas para
sistemas de baja dimensionalidad

Sandra Carolina Gómez Carrillo

Director: Dr. Pablo Guillermo Bolcatto

Co-directora: Dra. Edith C. Goldberg

Facultad de Ingeniería Química

2013

Facultad de Ingeniería Química - Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas INTEC

Índice general

Resumen	IX
Abstract	XI
Objetivos	XIII
Introducción	XV
1. Teorías generales	1
1.1. Hamiltoniano general y aproximación Born-Oppenheimer	1
1.2. Teoría de la funcional de la densidad (DFT)	2
1.3. Funcional de Harris	4
1.4. Programa FIREBALL	5
1.4.1. Uso del programa FIREBALL	7
1.5. Modelo de enlaces de a pares	8
1.5.1. Aproximación del Hamiltoniano	8
1.5.2. Número de ocupación y términos cruzados	14
1.5.3. Energía de interacción	15
2. Densidades de estados e índices de reactividad	17
2.1. Densidades de estados	17
2.1.1. DOS del Aluminio	18
2.1.2. DOS para el diamante, grafito y grafeno	21
2.1.3. DOS del Paladio	26
2.1.4. DOS del Oro	34
2.2. Índices de reactividad: globales y locales.	37
2.2.1. Definición de los índices de reactividad	37
2.2.2. Resultados para sistemas de Pd	41
2.2.3. Resultados para el Au.	45
3. Adsorción de azufre sobre oro	47
3.1. Estudios previos de adsorción S/Au(111) para diferentes recubrimientos	47
3.1.1. Detalles de cálculo	50
3.2. Cobertura de $\Theta = 1/3$ ML sobre superficies Au(111).	51
3.2.1. Cálculos a $T \neq 0$ K	53
3.2.2. Cálculos a $T = 0$ K.	59
3.2.3. Cálculos de clusters	61
3.2.4. Conclusiones para el recubrimiento $\Theta = 1/3$ ML	62
3.3. Cobertura de $\Theta = 1/2$ ML sobre superficies de Au(111).	62

3.3.1.	Celda ($2 \times \sqrt{3}$)	62
3.3.2.	Cálculos a $T \neq 0$	62
3.3.3.	Cálculos a $T = 0$ K	67
3.3.4.	Cálculos de clusters	70
3.3.5.	Celda $2(2 \times \sqrt{3})$	71
3.4.	Conclusiones	76
4.	Modelo de enlaces de a pares	77
4.1.	DOS semielípticas	78
4.2.	Adsorción de H sobre Al(111)	82
4.2.1.	DOS elíptica	82
4.2.2.	Elipses bulk FIREBALL vs elipses superficie FIREBALL	84
4.2.3.	Elipses FIREBALL vs DOS FIREBALL, superficies	87
4.2.4.	Análisis de resultados	89
4.3.	Adsorción de H sobre Al(001)	91
4.3.1.	DOS elíptica	91
4.3.2.	Elipses bulk FIREBALL vs elipses superficie FIREBALL	94
4.3.3.	Elipses FIREBALL vs DOS FIREBALL, superficies	96
4.3.4.	Análisis de resultados	98
4.4.	Comparación entre la adsorción de H sobre Al(111) y Al (001)	99
4.5.	Conclusiones	102
	Conclusiones	103
	Agradecimientos	113

Índice de figuras

1.1. Sistema dividido en 2 fragmentos.	5
2.1. Estructura cristalina del aluminio.	18
2.2. Densidad de estados del aluminio bulk.	19
2.3. pDOS Al(111) y Al(001).	20
2.4. Estructura cristalina del diamante.	21
2.5. Densidad de estados del diamante.	22
2.6. Estructura cristalina del grafito.	23
2.7. Densidades de estados del grafito por orbitales.	24
2.8. Densidad de estados del grafeno, lámina y por estados.	25
2.9. Densidad de estados del Pd en bulk.	27
2.10. Vista lateral de la superficie y densidad de estados Pd(001).	28
2.11. Comparación DOS de superficie Pd(001), bulk y celda primitiva.	28
2.12. DOS de las láminas de la superficie Pd(001).	29
2.13. Vista lateral de la superficie Pd(111) y DOS total y parcial por estados.	30
2.14. Comparación DOS de superficie Pd(111), bulk y celda primitiva.	30
2.15. DOS de las láminas de la superficie Pd(111).	31
2.16. Punta crecida de paladio en la dirección (001).	31
2.17. Comparación de DOS de los átomos que constituyen la punta de Pd(001) y la superficie Pd(001).	32
2.18. Punta crecida de Pd(111)	33
2.19. Comparación DOS de la superficie y la punta de Pd(111)	33
2.20. Densidad de estados del oro.	34
2.21. Densidad de estados de los orbitales de la superficie Au(111).	35
2.22. Densidad de estados de la supercie del Au(111).	36
2.23. Energía de ionización (I) y la energía de afinidad (A) para el cálculo por medio de diferencias finitas.	39
2.24. Densidad de estados para la superficie Pd(111), ampliación al nivel de Fermi.	42
2.25. Densidad de estados para la superficie Pd(001), ampliación al nivel de Fermi.	42
2.26. Densidad de estados para la punta crecida en la dirección Pd(111), ampliación al nivel de Fermi.	43
2.27. Densidad de estados para la punta crecida en la dirección Pd(001), ampliación al nivel de Fermi.	44
2.28. Densidad de estados de la supercie del Au(111) para el estudio de índices de reactividad.	45
3.1. Diferentes sitios de adsorción del azufre sobre el Au(111).	48
3.2. Diagrama de fase T vs Θ realizado con los trabajos recopilados.	50

3.3.	Energía vs parámetro de red para el oro en bulk.	51
3.4.	Celda primitiva utilizada para simular una cobertura de $\Theta = 1/3$ ML y vistas superiores de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ y de la fase cuasi-lineal.	52
3.5.	Fases superficiales a temperaturas $T = 800$ K, $T = 500$ K, $T = 300$ K, $T = 150$ K y $T = 1$ K.	54
3.6.	Evolución de la energía total para cada paso de la simulación.	56
3.7.	dz contra temperatura para cada uno de los átomos de la superficie de Au.	57
3.8.	Distancia entre los 2 azufres de la celda unidad durante la simulación.	58
3.9.	Evolución de posiciones para las dos fases estudiadas $((\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ y cuasi-lineal) a $T = 300$ K.	59
3.10.	Desabsorción de azufre desde la fase S_8 a la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ y a la fase cuasi-lineal.	60
3.11.	Celda unidad $(2x\sqrt{3})$ usada para simular una cobertura de $\Theta = 1/2$ ML y vistas superiores de las fases romboidal y S_2	63
3.12.	Fases superficiales celda $(2x\sqrt{3})$ con temperaturas diferentes de cero.	64
3.13.	Energía de interacción para el sistema S-S.	65
3.14.	Energía, distancia y ángulo azimutal de las posiciones de los átomos de S.	66
3.15.	Arreglo de las fases romboidal y dimérica.	68
3.16.	Celda unidad $2(2x\sqrt{3})$ usada para simular la cobertura de $\Theta = 1/2$ ML.	72
3.17.	Fases finales de la celda unidad $2(2x\sqrt{3})$, $\Theta = 1/2$ ML.	73
3.18.	Evolución de la energía total para cada simulación en la celda $2(2x\sqrt{3})$	75
4.1.	Elipses representando la pDOS del bulk de Al.	80
4.2.	Elipses representando la pDOS de la superficie Al(111).	81
4.3.	Elipses representando la pDOS de la superficie Al(001).	81
4.4.	Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111), posiciones top, bridge y hollow. DOS elípticas con parámetros de FIREBALL y Papaconstantopoulos.	82
4.5.	Curvas de energía de nivel y ocupación del nivel 1s del átomo de hidrógeno. DOS elípticas con parámetros de FIREBALL y Papaconstantopoulos.	83
4.6.	Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111) en los sitios top, bridge y hollow. DOS elípticas con parámetros de bulk y superficie FIREBALL.	85
4.7.	Energía y ocupación del nivel 1s del H sobre la superficie Al(111), DOS elípticas con parámetros de bulk y superficie FIREBALL.	86
4.8.	Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111), DOS elípticas con parámetros de superficie FIREBALL y DOS de FIREBALL.	87
4.9.	Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111), DOS elípticas con parámetros de superficie FIREBALL y DOS de FIREBALL	88
4.10.	Curva de ocupación para el sistema Al(111) posición top.	90
4.11.	Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(001) sitios top, bridge y center. DOS elípticas de bulk de FIREBALL y Papaconstantopoulos.	91
4.12.	Curvas de energía y ocupación del nivel 1s del átomo de hidrógeno. DOS elípticas de bulk de FIREBALL y Papaconstantopoulos.	93
4.13.	Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(001), DOS elípticas de bulk y superficie de FIREBALL.	94
4.14.	Energía y ocupación del nivel 1s del H sobre Al(001), DOS elípticas de bulk y superficie de FIREBALL.	95
4.15.	Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(001), DOS elípticas superficie de FIREBALL y la de superficie de FIREBALL.	96

4.16. Energía y ocupación del nivel 1s del H sobre Al(001), DOS elípticas superficie de FIREBALL y la de superficie de FIREBALL.	97
4.17. Comparación curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(001) y Al(111)	100

Índice de Tablas

2.1. Índices de reactividad para la superficie Pd(111)	42
2.2. Índices de reactividad para la superficie Pd(001)	43
2.3. Índices de reactividad para la punta de paladio crecida en la dirección (111)	43
2.4. Índices de reactividad para la punta de paladio crecida en la dirección (001)	44
2.5. Índices de reactividad para la superficie Au(111)	45
3.1. Estudios anteriores de adsorción de azufre sobre Au(111).	49
3.2. Diferencias entre las posiciones cristalinas y las relajadas (final) de los átomos superficiales del Au.	55
3.3. Distancias entre los átomos de azufre y la primer lámina de Au cristalino.	55
3.4. Cobertura $\Theta = 1/2$. Cargas para las diferentes temperaturas en los átomos de Au.	57
3.5. Energías totales y de enlace para diferentes configuraciones.	61
3.6. Energías totales de los clusters optimizados a 0 K.	61
3.7. Diferencias entre la posición z final de la estructura cristalina optimizada a 0 K de los átomos de Au y la estructura cristalina inicial, celda $(2x\sqrt{3})$	67
3.8. Diferencias entre la posición z final de los átomos de Au y la estructura cristalina, celda $(2x\sqrt{3})$	69
3.9. Cargas para las diferentes temperaturas.	69
3.10. Distancia entre la primer capa de Au cristalino y los átomos de S $(2x\sqrt{3})$	69
3.11. Energía total y de enlace celda $(2x\sqrt{3})$	70
3.12. Energía total de los cálculos de cluster calculada con GAUSSIAN03. Celda $(2x\sqrt{3})$	70
3.13. Diferencias entre la posición z de los oros de Au entre la estructura cristalina y la relajada, celda $2(2x\sqrt{3})$	72
3.14. Distancia entre la primer capa cristalina del Au y los átomos de S.	74
3.15. Cargas para las diferentes temperaturas.	75
4.1. Parámetros utilizados para las elipses que representan las pDOS.	79
4.2. Mínimos encontrados con las diferentes densidades de estados usadas en el estudio de adsorción de H sobre Al(111).	89
4.3. Mínimos encontrados con las diferentes densidades de estados usadas en el estudio de adsorción de H sobre Al(001).	98
4.4. Frecuencias de vibración armónica.	101

Resumen

A medida que la manipulación de sistemas nanoscópicos aumenta, el estudio de sus propiedades electrónicas también lo hace. Este trabajo de tesis está focalizado en dos aspectos centrales de este área de interés: uno de ellos es el cálculo de propiedades electrónicas de sistemas de baja dimensionalidad utilizados en problemas de transporte electrónico a través de nanoestructuras y el otro refiere a problemas de adsorción de átomos en superficies metálicas.

En el caso de transporte electrónico a través de juntas atómicas o moleculares es importante conocer la forma de los contactos y su orientación cristalina ya que pueden definir posibles canales de conducción. En este sentido hemos estudiado diferentes geometrías para contactos de paladio, puntas piramidales crecidas en las direcciones (001) y (111) y las superficies Pd(001) y Pd(111). En el caso de la adsorción de átomos sobre superficies metálicas, elegimos estudiar desde el punto de vista teórico el caso de azufre sobre la superficie de Au(111) dado que presenta un rico escenario experimental de situaciones de adsorción conforme cambia la temperatura de la muestra y su recubrimiento. La herramienta principal que hemos utilizado es un código de cálculo ab-initio (FIREBALL), basado en DFT (Density Functional Theory), en el cual hemos utilizado la aproximación LDA (Local Density Approximation) para la parte de correlación e intercambio. Este programa además realiza dinámica molecular a temperaturas diferentes de cero. Complementariamente hemos profundizado el uso y aplicación del modelo de enlaces de pares, el cual está basado en un hamiltoniano tipo Anderson con aproximación Hartree-Fock y donde los términos de dicho hamiltoniano son calculados a partir de las funciones atómicas de cada uno de los agentes interactuantes, superficie - adsorbato. En este caso el sistema estudiado fue el de adsorción de átomos de hidrógeno sobre superficies de Al(111) y Al(001).

Los contactos de Pd los hemos caracterizado por medio de índices de reactividad tales como electrofilicidad, dureza química, suavidad y la función de Fukui que dependen esencialmente de las densidades de estados locales y parciales del sistema en estudio. Con estos índices encontramos que las reactividades tienen el siguiente orden, de más reactivo a menos reactivo: punta (111), punta (001), superficie (001) y superficie (111). Además hemos realizado un estudio de la superficie de Au(111), la cual es utilizada para la adsorción de monocapas de azufre en los capítulos siguientes.

Para la adsorción de S/Au(111) exploramos el diagrama de fases $T - \Theta$ variando la temperatura desde 800 K a 1 K y para coberturas de $\Theta = 1/3$ ML y $\Theta = 1/2$ ML. En el caso de $\Theta = 1/3$ ML y celda unidad ($3 \times \sqrt{3}$), hemos encontrado una fase que no ha sido mencionada en la literatura la cual denominamos cuasi-lineal, donde los átomos de azufre se han posicionado uno en el sitio fcc y otro en el sitio hcp siempre hollow. Esta nueva fase es energéticamente probable, siendo su energía cercana a la encontrada para la fase conocida

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. La fase $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ tiene como característica principal que los átomos están ubicados en posiciones equivalentes, fcc-hollow, y, si bien se observa en ambientes electroquímicos, es inestable en muestras fabricadas por evaporación. En la nueva fase encontrada los azufres se posicionan alternadamente en los sitios fcc y hcp, además de observarse una leve corrugación en la superficie de oro, lo cual facilita que el átomo de azufre posicionado en el sitio fcc quede más ligado a la superficie y a la vez que el sistema gane energía de adsorción por una mayor interacción entre los adsorbatos. Estos resultados sugieren una coexistencia de ambas fases superficiales. La barrera térmica la hemos estimado en 25 – 30 meV. Igualmente damos cuenta de una gran movilidad de los átomos de S a temperaturas ambiente o mayores, dato que también se obtiene experimentalmente.

Para la cobertura $\Theta = 1/2$ ML el estudio se realizó con dos tamaños de celda unidad: $(2 \times \sqrt{3})$ y $2(2 \times \sqrt{3})$. La celda de $(2 \times \sqrt{3})$ muestra dos fases estables de adsorción: una fase dimérica y la otra formando una estructura romboidal (atómica). Cálculos optimizados a $T = 0$ K indican que la estabilidad de la fase dimérica es a causa del incremento de las energías de interacción ente los azufres. A temperaturas mayores de 300 K se verifica una gran movilidad de los átomos de azufre y una migración de estos mismos a diferentes sitios de adsorción. A bajas temperaturas la movilidad decrece y nuevamente se estima una barrera de activación de 25 - 30 meV. En la literatura se encuentran resultados con posibles transformaciones de S a S₂ sobre Au(111). Con los resultados obtenidos en este trabajo se confirma esta transformación, ya que la fase energéticamente más estable obtenida es la S₂. Algunos estudios previos sugieren la formación de una aleación superficial de AuS con estequiometría 1:1, sin embargo los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con otros informes donde se desestima esta formación.

Teniendo en cuenta que la celda $(2 \times \sqrt{3})$ es limitada y no da opción de presentar agregados moleculares, se incremento el tamaño a una celda $2(2 \times \sqrt{3})$, en este caso se presentan tres tipos de estructura: una dimérica, una atómica en sitios fcc y una estructura atómica con coordinación cuatro. Hemos visto que la formación de agregados moleculares aumenta la barrera de activación térmica. Esta variedad de fases está de acuerdo con resultados experimentales.

En el caso de la adsorción de H/Al(111) y H/Al(001) hemos hecho uso del modelo de enlaces de a pares dándole la versatilidad de incorporar densidades de estados (DOS) correctas. En este punto hemos visto pequeñas diferencias entre el uso de DOS elípticas que pueden ser usadas en el aluminio y las nuevas densidades de estados con toda la estructura dada por el cálculo ab-initio. Los sitios de adsorción en estudio fueron top, bridge y center. En el caso del sistema H/Al(111) encontramos que la posición fcc es más estable que la posición hcp por 0.12 eV, resultado encontrado en la literatura por medio de cálculos mucho más complejos. Ajustes realizados para las curvas de energía de adsorción mediante la aproximación de Morse muestran que para ambas superficies las frecuencias de vibración se encuentran en el mismo orden, $\omega^{\text{top}} > \omega^{\text{bridge}} > \omega^{\text{center}}$, en acuerdo con resultados anteriores. Estos resultados sientan bases para seguir avanzando en el desarrollo del modelo y de esta manera poder considerar adsorbatos y sustratos más complejos, además de ir más allá de la aproximación Hartree-Fock y considerar efectos de correlación fuerte en el adsorbato.

Abstract

This thesis is focused in two important aspects of surface physics and nanoscopic systems: the calculation of electronic properties low dimensional systems, used in electronic transport through of nanostructures; and the adsorption of atoms on metallic surfaces.

In the electric transport through atomic or molecular junction is very important to know the contact forms and the crystalline orientation, since they can define channels of conduction. In this sense, we examine different geometries of contacts of palladium, pyramidal lead grown following (001) and (111) directions, and the surfaces Pd(001) y Pd(111). In the adsorption of atoms on metallic surfaces, we choose study from the theoretical point of view the case of sulfur adsorbed on Au(111). This complex represents an active research area in which, depending on the coverage and the temperature, a very rich variety of superficial sulfur structures and adsorption properties are reported. The calculations have been done in the frame of the Local Density Approximation (LDA) for the exchange-correlation functional to the DFT applied to systems with or without translational periodicity. We use the FIREBALL code. This program, is a realization of a tight-binding DFT approach complemented with a molecular dynamic allowing calculations at temperatures different to zero. Complementary, we have improved the use and application to the own developed Bond-Pair model. Based in a Anderson's model Hamiltonian (solved here within a Hartree-Fock approximation), the terms of the Hamiltonian are calculated from the atomic functions of each interacting agents, adsorbate-surface. In this case, the studying system was the adsorption of atoms to hydrogen on surfaces Al (111) and Al(001).

The Pd contacts were characterized by reactivity indexes as electrofelicity, chemical hardness, softness and the Fukui function. All of them depending essentially on the local and partial density of states to the system. With this indexes, we find that the reactivity have the following order: tip(111), tip(001), surface (001) and surface(111). Besides, we have performed a study for the surface Au(111).

For the adsorption of S/Au(111), we explore the $T - \Theta$ phase diagram, varying the temperature from the 800 K to 1 K and for coverage $\Theta = 1/3$ ML and $\Theta = 1/2$ ML. In $\Theta = 1/3$ ML and unit cell ($3 \times \sqrt{3}$), we have found a phase that is not reported in the literature. In this quasi-linear phase, the sulfur atoms are located hollow fcc and hcp sites alternatively with a slight corrugation of gold atoms. This new phase is energetically close to the found for the known phase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). The phase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) have the principal feature that the atoms are located in equivalent positions, fcc-hollow. While this phase is found in electrochemical environments is unstable in samples built by evaporation. The results suggest a coexistence of both surface phases. We have estimated an activation barrier of 25-30 meV. For $T > 300$ K we have found that the sulfurs can migrate among different adsorption sites showing a high

mobility, in agreement with experimental evidence.

For the coverage $\Theta = 1/2 \text{ ML}$, the research was performed with two unit cells: $(2 \times \sqrt{3})$ and $2(2 \times \sqrt{3})$. The cell $(2 \times \sqrt{3})$ shows two stable phases of adsorption: a dimeric phase and new one forming a rhomboidal structure (atomic). For $T > 300 \text{ K}$ we verified again a high mobility of the sulfur atoms. At low temperatures, the mobility decrease and we estimated a barrier of activation to 25-30 meV again. Literature report results with possible transformations from S to S₂ on Au(111). The results obtained in this thesis confirm this transformation. Scanning tunneling microscopy studies suggested the formation of superficial alloy of AuS with estequiometry 1:1; whenever, the results obtained in this work does not support this interpretation, in agreement with conclusions from other technics.

Taking into account that the cell $(2 \times \sqrt{3})$ is limited there are no options to present molecular aggregates. We increase the size in one cell $(2 \times \sqrt{3})$, in this case we found three types of structure: a dimeric, an atomic in fcc sites and a atomic structure with fourfold coordination. We observed that the molecular aggregates formation increases the thermal activation. This variety of phases is in agreement with experimental results.

In the adsorption of H/Al(111) and H/Al(001), we have used the bond pair model giving the versatility to incorporate correct densities of states (DOS). The adsorption sites in study were top, bridge and center. Adjustments made to the curves of adsorption energy by a Morse potential show that the vibration frequencies are in the same order, top > bridge > center, in agreement with previous results. These results provide a foundation for further progress in the development of the Bond-Pair model and thus be able to consider more complex adsorbates and substrates, as well as to go beyond the Hartree-Fock approximation and consider strong correlation effects in the adsorbate.

Objetivos

- Progresar en el conocimiento de las propiedades de adsorción de átomos sobre superficies sólidas, tales como sitios de enlace, energías, geometrías, entre otros.
- Dar pautas para posibles combinaciones de sustrato - adsorbato a partir del cálculo de la reactividad de las superficies y las moléculas.
- Realizar cálculos de propiedades electrónicas de superficies, contactos metálicos y moléculas para transporte electrónico.
- Incorporar densidades de estados correctas en el modelo de enlaces de a pares y realizar un estudio de adsorción para sistemas ya conocidos.

Objetivos

Introducción

En la interacción entre superficies y átomos/moléculas se observan procesos como adsorción, disociación de moléculas, difusión, entre otros. Estas interacciones pueden alterar las propiedades de reactividad química de los adsorbatos y sustratos definiendo situaciones de adsorción física y química que abren la posibilidad de funcionalizar al sistema combinado adsorbato/sustrato para fines específicos como por ejemplo procesos catalíticos y transporte electrónico a través de moléculas. Es por ello que la adsorción de diferentes átomos o moléculas en superficies de distintos tipos es uno de los temas de interés para la Física de Superficies, teniendo como punto central de estudio la predicción de los sitios y la energía de adsorción. Otro tema de interés es el transporte electrónico a través de nanoestructuras, en este caso es importante conocer de antemano las propiedades electrónicas de cada uno de los agentes (adsorbatos/superficies-contactos) antes de la interacción ya que pueden dar un panorama general de su comportamiento durante el proceso de transporte.

Para realizar un estudio teórico de estas interacciones (superficies con átomos/moléculas) es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de N cuerpos, para lo cual se han desarrollado teorías y métodos aproximados en la interacción electrón-electrón que posibilite su resolución. Estos métodos se pueden clasificar en dos grupos, los llamados *ab-initio* o de primeros principios, la mayor parte de los cuales se basan en la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) [1, 2] y en los que se utiliza como entrada sólo el conjunto de funciones base [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] y los llamados semiempíricos donde se dan por conocidas algunas propiedades del sistema como el enlace entre átomos (hopping) y las energías de sitio. Una de las propiedades electrónicas centrales que se desean conocer del sistema en consideración es la densidad de estados (DOS) y su discriminación local y parcial (LDOS y pDOS), además de otras propiedades de interés como las bandas de energía y la energía total del sistema.

Experimentalmente se realizan contactos metálicos para el estudio del transporte electrónico con muy pocos átomos por medio de rompimiento controlado de juntas y con de técnicas como microscopia de tunelamiento [11, 12, 13]. Sin embargo, el método de fabricación no garantiza que tengan siempre las mismas estructuras cristalinas. Estos contactos metálicos pueden ser conectados por átomos ó moléculas que generalmente tienen grupos funcionales terminales como es el caso de los tioles o los aminos [14, 15]. La variedad de los contactos por las diferentes geometrías que pueden tener, al igual que la variedad de los grupos terminales de las moléculas hacen que la cantidad de arreglos químicos entre ellos proporcione una gran diversidad de valores para las propiedades de transporte. Desde este punto de vista, es interesante el progreso realizado en este trabajo sobre el cálculo de índices de reactividad como son la electrofiliidad, la dureza y suavidad química y la función de Fukui, ya que estos permiten una rápida idea acerca de la reactividad química de los contactos y sus diversas configuraciones geométricas con los posibles radicales conectados a estos.

La utilidad de los índices de reactividad en la predicción de posibles reacciones químicas ya está debidamente probada [16, 17, 18, 19, 20, 21]. Estas herramientas surgen naturalmente cuando se cuantifica el cambio en la energía total del sistema ante pequeños cambios en la cantidad de partículas y en el potencial externo. Parr [22] muestra como desde la teoría de DFT estos índices pueden ser cuantificados.

En este trabajo se ha utilizado un código de cálculo *ab-initio* (FIREBALL) [3, 4, 5, 6], basado en DFT y el cual utiliza el funcional de Harris realizando una autoconsistencia en éste sobre los números de ocupación. El programa utiliza pseudopotenciales para los orbitales atómicos de valencia y una de sus características principales es que las funciones de onda numéricas que son utilizadas después de un cierto radio de corte son estrictamente iguales a cero. Además todas las integrales de 1 y 2 electrones y de 2 y 3 centros son evaluadas antes de la simulación en una grilla de tres dimensiones y almacenadas en tablas que son leídas en el momento de calcular algún sistema. En nuestro caso hemos utilizado la aproximación LDA (Local Density Aproximación) para la parte de correlación e intercambio. El programa FIREBALL además de calcular propiedades electrónicas está desarrollado para realizar dinámica molecular a temperaturas finitas diferentes de cero y esto es lo que aprovechamos para realizar un estudio más completo sobre adsorción de átomos de azufre en la superficie de Au(111).

Teniendo entonces el programa FIREBALL estudiamos los índices de reactividad de contactos de paladio donde encontramos que las reactividades tienen el siguiente orden, de más reactivo a menos reactivo: punta (111), punta (001), superficie (001) y superficie (111) [23]. Además hemos realizado un estudio de la superficie de Au(111), la cual es utilizada para la adsorción de monocapas de azufre .

Para la adsorción de moléculas como tioles, el azufre es el átomo de unión a las superficies específicamente en sustratos de oro, referente a esto se encuentra en la literatura una amplia gama de trabajos [24, 25, 26, 27, 28]. Sin embargo, y aunque los estudios con moléculas que poseen azufres terminales son abundantes, la adsorción de átomos de azufre sobre oro aún es un tema de discusión abierto tanto experimental como teóricamente. Los trabajos experimentalmente son realizados para diferentes coberturas y con temperaturas variables donde, según la técnica, las fases encontradas pueden ser estables o inestables, esto sucede, por ejemplo, con la cobertura de $\Theta = 1/3$ ML donde la fase encontrada es la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ la cual es observada por medio de imágenes de STM en ambientes electroquímicos [29, 30], pero en muestras fabricadas por evaporación generalmente estas imágenes no se obtienen ya que la fase es inestable [31, 32, 33]. En cuanto a los trabajos teóricos si bien se encuentra una gran cantidad, estos son realizados a temperatura cero y en la mayoría de casos con celdas unidad reducidas en tamaño, las cuales para ciertas coberturas truncan las posibilidades de hallar fases complejas [34, 35, 36, 37]. Tomando entonces este sistema hemos explorado el diagrama de fases $T - \Theta$ variando la temperatura desde 800 K a 1 K buscando ordenamientos que sean mínimos (locales o parciales) en la energía para las coberturas de $\Theta = 1/3$ ML y $\Theta = 1/2$ ML [38, 39, 40].

El sistema para el recubrimiento $\Theta = 1/3$ ML la hemos trabajado con una celda $(3 \times \sqrt{3})$. Hemos visto que trabajando con esta celda los resultados obtenidos son de interés y presentan resultados satisfactorios a nivel teórico y experimental, encontrando una fase que no está reportada en la literatura, la cual hemos llamado fase cuasi lineal. Esta fase a diferencia de la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ presenta un ordenamiento de los azufres en sitios hollow fcc y hcp alternadamente.

Cálculos realizados muestran, que desde un análisis energético, estas dos fases pueden coexistir. La barrera térmica la hemos estimado en 25 – 30 meV [38]. Igualmente damos cuenta de una gran movilidad de los átomos de S a temperaturas ambiente o mayores, datos que se obtienen experimentalmente [30, 41].

En el caso del recubrimiento $\Theta = 1/2$ ML comenzamos el estudio con una celda ($2 \times \sqrt{3}$). Con esta celda obtenemos resultados que muestran dos fases posibles: la monoatómica (romboidal) y la dimérica, siendo la última fase la más estable [39]. Sin embargo, hemos visto que para obtener similitudes con los resultados experimentales era necesario ampliar la celda unidad, es por ello que se ha duplicado la celda de trabajo a $2(2 \times \sqrt{3})$. Esta nueva celda nos ha permitido obtener fases compatibles con las que se reportan en los estudios experimentales: átomos en sitios hollow, átomos en sitios diferentes a los hollow y agregados moleculares S_n . Igualmente en el estudio de esta cobertura la barrera térmica ha sido estimada en 25 – 30 meV y nuevamente damos cuenta de una gran movilidad de los átomos de S a temperaturas ambiente o mayores.

Hasta este punto, la herramienta de trabajo ha sido un programa basado en DFT. Sin embargo, para el entendimiento general de procesos de interacción de entes con diferentes naturalezas, como es el caso de la adsorción de átomos- moléculas sobre superficies, es necesario el estudio por medio de modelos que de una manera más tangible expliquen las interacciones y posibles enlaces entre los estados del adsorbato y del sustrato. Teniendo en cuenta esto y siguiendo los estudios realizados por el grupo de Superficies de Santa Fe, hacemos uso de el modelo de enlaces de a pares [42, 43, 44] el cual generaliza el hamiltoniano de interacción propuesto por Anderson [45]. La idea de la generalización del Hamiltoniano de Anderson es llegar a un Hamiltoniano efectivo que es el resultado de ver el sistema como una interacción de dos átomos, donde uno de los dos átomos posee el espectro continuo del sólido y el otro el espectro discreto del adsorbato. Para obtener la solución del problema se ortogonalizan las bases de ambos (adsorbato y sustrato). Este modelo permite una clara identificación de cada uno de los términos que intervienen en la energía de interacción así como también abre la posibilidad de incorporar efectos de correlación fuerte en el adsorbato. El modelo necesita las funciones de onda y las densidades de estados de la superficie para su desarrollo, siendo así enmarcado entre los métodos de estudio *ab-initio*. Hemos realizado con este modelo estudios de energías de adsorción para hidrógeno sobre Al(111) y Al(001) haciendo una comparación entre densidades de estados semi-elípticas utilizadas en trabajos anteriores y las DOS calculadas por FIREBALL lo cual constituye una mejora en la implementación del modelo.

Para la presentación del desarrollo de este trabajo hemos dividido el escrito en cuatro capítulos principales. En el capítulo 1 se hace una revisión de conceptos y formalismos que son los fundamentos teóricos de este trabajo. En el capítulo 2 presentamos un estudio sobre DOS parciales y locales para sistemas que fueron de interés a lo largo del desarrollo del trabajo, como complemento en este capítulo y no menos importante, se presenta el estudio de los índices de reactividad para un conjunto de sistemas puntas-superficies de paladio y la superficie de oro (111). Luego en el capítulo 3 realizamos una presentación de los trabajos que hemos considerado más importantes en el estudio de adsorción de azufre sobre Au(111), tanto en la parte experimental como en la parte teórica, mostrando de esta manera el estado del arte del mismo para diferentes coberturas y temperaturas. En este mismo capítulo presentamos los resultados obtenidos para la cobertura $\Theta = 1/3$ ML de S/Au(111) discutiendo claramente la nueva fase cuasi-lineal que hemos encontrado desde el punto de vista energético, y la posible

coexistencia de esta fase con la bien conocida fase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Continuando con el trabajo de adsorción de S/Au(111), en la segunda parte del capítulo 3 se presentan el estudio de para la cobertura $\Theta = 1/2$ ML, donde presentamos claramente una discusión sobre el problema del tamaño de la celda de trabajo y las diferentes fases que se obtienen al aumentar el tamaño de estas. Finalmente, en el capítulo 4 analizamos la adsorción de hidrógeno sobre superficies de aluminio donde el problema central que atacamos es la diferencia de los resultados obtenidos para la energía de enlace por medio del modelo de enlaces de a pares cuando se trabaja con densidades de estados elípticas y densidades de estados con la estructura completa.

Capítulo 1

Teorías generales

1.1. Hamiltoniano general y aproximación Born-Oppenheimer

Los problemas en los que intervienen especies adsorbidas química o físicamente sobre superficies involucran núcleos y electrones en mutua interacción. Despreciando interacciones espín-órbita y efectos relativistas, el Hamiltoniano general que representa estas interacciones viene dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}(r, R) = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - K \sum_{\alpha i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{K}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \\ & + \frac{K}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e}. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Los índices α y β son utilizados para indicar los núcleos y los índices i y j se refieren a diferentes electrones. \vec{r} y \vec{R} representan el conjunto de coordenadas de electrones y núcleos respectivamente, m_e y m_{α} son sus masas y Z son los números atómicos correspondientes. En la ecuación anterior el primer término es la energía cinética nuclear \hat{T}_n , el segundo término la energía cinética electrónica \hat{T}_e . La interacción núcleo-electrón \hat{V}_{n-e} , núcleo-núcleo \hat{V}_{n-n} y electrón-electrón \hat{V}_{e-e} son los términos tercero, cuarto y quinto correspondientemente. En el desarrollo de este trabajo se utilizarán unidades atómicas, es decir que $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$, $K = (4\pi\epsilon_0)^{-1} = 1$.

La resolución del problema estacionario implica resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}), \quad (1.2)$$

donde \vec{x} resume las coordenadas electrónicas y de espín de las que depende la función de onda Ψ . El Hamiltoniano (1.1) contiene una complejidad tal que requiere de simplificaciones que permitan una resolución aproximada de la ecuación (1.2) accesible en recursos y tiempo. Como es habitual en estos casos, la primera de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer [46]. La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en suponer que la función de onda que describe el movimiento conjunto de núcleos y electrones es separable en las coordenadas nucleares y electrónicas:

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \Phi(\vec{x})\chi(\vec{R}), \quad (1.3)$$

reemplazando esta propuesta en la ecuación de Schrödinger 1.2 y considerando que los núcleos al ser mucho más masivos que los electrones, son también mucho más lentos, se llega a la siguiente ecuación de Schrödinger para la función de onda electrónica:

$$H^{el}(r, R)\Phi(x, R) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e})\Phi(x, R) = E^{el}(R)\Phi(x, R). \quad (1.4)$$

La función y su autovalor $E^{el}(R)$ son paramétricas en las posiciones nucleares. El autovalor $E^{el}(R)$ actúa como la energía potencial en la que se resuelve la dinámica de los núcleos

$$H^n(R)\chi(R) = (\hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + E^{el}(R))\chi(R) = E\chi(R). \quad (1.5)$$

Si a la ecuación precedente se la reinterpreta como una ecuación en la que la variable R es clásica, el potencial $E^{el}(R)$ mas el potencial de interacción núcleo-núcleo definen las fuerzas que son las que dominarán una dinámica newtoniana que describe la evolución de los núcleos para condiciones de energías cinéticas, temperaturas o energías totales adecuada y previamente fijadas [3].

1.2. Teoría de la funcional de la densidad (DFT)

Estudiar las interacciones entre adsorbatos y superficies es calcular la ecuación 1.4, es decir, calcular las propiedades de los electrones en presencia de los núcleos fijos en sus posiciones y de los otros electrones presentes. La teoría de la funcional de la densidad (DFT, *Density Function Theory*) es una alternativa para calcular las propiedades electrónicas de sistemas de muchos átomos que ha sido muy utilizada en las últimas décadas debido a que conjuga simpleza en su implementación, precisión en los resultados y economía de tiempo y de recursos de cálculo [22, 47, 48].

La idea central de la DFT es que la energía de un sistema de electrones puede ser escrita en términos de la densidad electrónica en un punto particular \vec{r} del espacio, $\rho(\vec{r})$. La energía electrónica E es dada como una funcional de la densidad electrónica, denotada como $E[\rho]$, de tal manera que para una densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, hay una sola energía correspondiente.

Hohenberg y Kohn demuestran que la energía del estado base y todas las propiedades electrónicas del estado base son determinadas únicamente por la densidad electrónica [1]. Sin embargo, este teorema no muestra la forma de la dependencia funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica, solamente demuestra la existencia de la correspondencia biunívoca entre las propiedades electrónicas del sistema y la densidad electrónica.

Khon y Sham en vez de ver el sistema como un grupo de n partículas interactuantes lo llevan a un sistema de n partículas no interactuantes [2], es decir que en lugar de resolver una ecuación de n partículas se resuelven n ecuaciones de una partícula.

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho_1] \right\} \psi_i(\vec{r}_1) &= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \\ \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \hat{V}_{e-n} + \hat{U}[\rho] + V_{xc}[\rho_1] \right\} \psi_i(\vec{r}_1) &= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1), \end{aligned} \quad (1.6)$$

donde los orbitales espaciales ψ_i ($i = 1, \dots, n$) son los orbitales llamados de Kohn-Sham y ε_i sus energías, \hat{V}_{e-n} es el potencial electrón-núcleo, $\hat{U}[\rho]$ representa el potencial clásico de Coulomb y $V_{xc}[\rho]$ es el potencial de intercambio y correlación, el cual es calculado a partir de la energía de correlación e intercambio

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (1.7)$$

La densidad electrónica exacta del sistema base esta dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.8)$$

donde la suma se realiza sobre todos los orbitales de Kohn-Sham. Kohn y Sham muestran que la energía electrónica del estado base E de un sistema de n electrones se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{\alpha=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho_1] \\ &= T_s[\rho] + \int \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (1.9)$$

El primer término es la energía cinética de los electrones, $T_s[\rho]$. El segundo representa la interacción electrón-núcleo donde la suma es sobre los N núcleos. El tercer término es la interacción clásica de Coulomb $U[\rho(\vec{r})]$. El último término es la energía de correlación e intercambio del sistema, que es también una funcional de la densidad electrónica y tiene en cuenta todos los términos de interacción electrón-electrón no clásicos. Éste término no se conoce exactamente.

Observemos que de las ecuaciones de Kohn-Sham 1.6 se puede despejar el término de la energía cinética $T_s[\rho]$ al realizar la suma sobre todos los orbitales:

$$T_s[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \int \hat{U}[\rho] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.10)$$

y reemplazando ésta expresión en la ecuación 1.9, la energía se puede escribir entonces en términos de los valores propios de energía de las ecuaciones de Kohn-Sham [3]:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int \left[\hat{U}[\rho] - V_{xc}[\rho] \right] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (1.11)$$

Hasta este punto el desarrollo de la DFT es exacto, pero al no conocer el término de correlación e intercambio, la resolución de un sistema en particular se debe realizar de manera aproximada, es por ello que los resultados finales difieren según sea la manera de calcular esta energía E_{xc} . Entre estas aproximaciones se tiene: aproximación de la densidad local (LDA, Local Density Approximation) [2], aproximación de espín local (LSDA, Local Spin Density Approximation) [49], aproximación del gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient approximation*) [50], potencial optimizado (Optimized Effective Potential) [51, 52, 53], entre otros.

La aproximación de densidad local supone que la densidad $\rho(\vec{r})$ del sistema varía muy lentamente con respecto a la posición, de esta manera E_{xc} esta dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \quad (1.12)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio y $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas de electrones homogéneo. Tomando la derivada funcional de $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, obtenemos el potencial de correlación e intercambio. Finalmente conocido este término se puede realizar el siguiente esquema iterativo y de esta manera dar un valor auto-consistente de la energía E_0 del sistema:

- i) se postula un potencial $v_{eff} = \hat{V}_{e-n}[\rho] + \hat{U}[\rho] + V_{xc}$ razonable como punto de partida.
- ii) se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuaciones 1.6), encontrando de esta manera la densidad correspondiente.
- iii) se calcula por medio de la densidad hallada el potencial externo.
- iv) se vuelve a ii) hasta encontrar la autoconsistencia. Es decir se ha desarrollado la ecuación de valores propios por medio de la propuesta de Kohn y Sham.

Debido a las aproximaciones realizadas en el término de intercambio y correlación, la teoría de la DFT presenta algunos inconvenientes y problemas como por ejemplo:

- En algunos sistemas la energía calculada es más baja que la energía del estado base. Un ejemplo de esto es la energía para la molécula de agua (H_2O), la energía del estado base es -76.44 hartrees y la calculada es de -76.60 hartrees.
- La energía de correlación e intercambio tiene una corrección de autointeracción, es decir un término de interacción de los electrones consigo mismo. A causa de este error las curvas de potencial dependientes de las distancias $U(\vec{R})$ a distancias internucleares muy grandes para algunos iones son incorrectas y se subestima muchas veces la interacción intermolecular en sistemas con transferencia de carga.
- Los gaps en los sistemas periódicos y las diferencias entre las energías del último orbital molecular ocupado y el primer orbital molecular desocupado (HOMO-LUMO) en moléculas son subestimados en general.

1.3. Funcional de Harris

La DFT puede en algunos casos puede ser de difícil resolución, como por ejemplo, el caso de la interacción entre átomos con superficies, ya que las condiciones de frontera para

cada uno de los sistemas, superficie - átomo, son diferentes. Teniendo en cuenta ésta dificultad, Harris presenta un método para sistemas que se pueden separar en fragmentos que interactúan débilmente entre sí (figura 1.1) y en los que la energía de cada fragmento puede ser calculada por métodos DFT tradicionales (como los reseñados en la sección anterior).

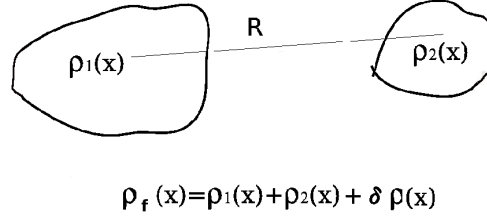


Figura 1.1: Sistema dividido en 2 fragmentos.

Si para cada uno de los fragmentos se conoce la densidad electrónica $\rho_k(\vec{r})$ con $k = 1, 2$ calculada con alguna aproximación típica de DFT, la energía para cada fragmento está dada por una expresión como la de la ecuación 1.11:

$$E[\rho(\vec{r})]_k = \sum_i \epsilon_i^k - \int \rho_k(\vec{r}) \left[\hat{U}[\rho_k] - V_{xc}[\rho_k] \right] d\vec{r} + U[\rho_k(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_k(\vec{r})]. \quad (1.13)$$

A su vez la energía del sistema completo dependerá de la densidad electrónica total, que en este caso se puede escribir como:

$$\rho_f(\vec{r}) = \rho_t(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad \text{con } \rho_t(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}) \quad (1.14)$$

donde $\delta\rho(\vec{r})$ debe ser lo suficientemente pequeña para que las correcciones cuadráticas sean despreciables. Este cambio en la densidad electrónica genera una corrección sobre el potencial externo y por lo tanto sobre la energía total del sistema, ya que cada uno de los términos de la energía total son funcionales de la densidad electrónica. Entonces la energía de los fragmentos interactuando y tomando las correcciones de orden $(\delta n)^2$ se puede escribir como:

$$E[\rho_t(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - \int \rho_t(\vec{r}) \left[\hat{U}[\rho_t] - V_{xc}[\rho_t] \right] d\vec{r} + U[\rho_t(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_t(\vec{r})]. \quad (1.15)$$

Puntualmente lo que propone Harris es una simplificación de la teoría de la DFT para sistemas que se puedan dividir por fragmentos acoplados débilmente. Este formalismo no es auto-consistente como sí lo es el esquema de Kohn-Sham, entonces se debe conocer previamente la densidad electrónica de cada uno de los fragmentos que minimiza la energía, ya sea por medio de DFT o de otro cálculo.

1.4. Programa FIREBALL

El programa FIREBALL es una implementación del formalismo de la DFT que se usa para el cálculo de la energía total de fragmentos enunciada por Harris. La eficiencia de los

cálculos depende de la escogencia de la densidad electrónica inicial $\rho(\vec{r})$ y para esto el programa utiliza una densidad electrónica que es una suma de las densidades atómicas:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \rho_{\mu}(\vec{r}) = \sum_{\mu} a_{\mu} |\phi_{\mu}(\vec{r})|^2 \quad (1.16)$$

donde a_{μ} ($\mu \equiv ilm$) es la carga en el sitio atómico i , el orbital l y un número magnético cuántico m y $\phi_{\mu}(\vec{r})$ son los orbitales Fireball [3] y se obtienen al resolver el problema atómico con la condición de frontera $\phi(\vec{r})|_{r \geq r_c} = 0$, donde r_c es el radio de corte dado para dicha función de onda. La densidad electrónica tiene simetría esférica alrededor de cada uno de los sitios atómicos, $a_{ilm} = a_{ilm'}$.

FIREBALL es una técnica a primeros principios tight-binding con dinámica molecular basado en una versión auto-consistente de la funcional de Harris. Dicha autoconsistencia se realiza sobre la densidad electrónica dada en la ecuación 1.16, en particular sobre los números de ocupación, de tal manera que los números de ocupación de entrada a_{μ}^{in} coincidan con los números de ocupación de salida a_{μ}^{out} [4].

Al tener un sistema que tenga n especies atómicas, se deben tener las n bases de los elementos para realizar el cálculo de las propiedades electrónicas del sistema. Una de las condiciones que se tiene para desarrollar las integrales es que dados dos orbitales atómicos cada uno con radio de corte r_{ci} y r_{cj} , si la distancia que hay entre ellos es mayor que $(r_{ci} + r_{cj})$ entonces algunos elementos de matriz h_{ij} y la matriz S_{ij} son cero. Determinando de esta manera dos tipos de regímenes: el régimen de campo cercano donde S_{ij} son diferentes de cero, y el régimen de campo lejano donde S_{ij} son cero.

Teniendo en cuenta estos dos regímenes los elementos de matriz h_{ij} se pueden escribir como la suma de los elementos de matriz de corto alcance h_{ij}^{ca} mas los elementos de matriz de largo alcance h_{ij}^{la} [3, 4]. Los elementos h_{ij}^{ca} contienen la contribución de la energía cinética, el pseudopotencial y la energía del operador de Hartree además del potencial de correlación e intercambio. Los elementos h_{ij}^{la} contienen la contribución de las integrales electrostáticas.

El programa realiza una grilla con los valores de las diferentes integrales y utiliza un sistema de coordenadas moleculares en el cual los átomos están separados una distancia d en la dirección z . La transformación a las coordenadas generales del sistema se realiza mediante rotaciones hechas a los orbitales como en las tablas de Slater-Koster [54].

Una dificultad es la eficiencia del cálculo de las interacciones de intercambio y correlación con un esquema a primeros principios tight-binding. La implementación del FIREBALL calcula la contribución de los términos de correlación e intercambio de tal manera que sean una función de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ dada por 1.16. Para esto se hace uso de la aproximación de Sankey-Niklewski [3], con la mejora hecha por Horsfield [55] y Levi et. al. [5]. La idea básica es escribir los elementos de correlación e intercambio no lineales en términos de los elementos de matriz de $\rho(\vec{r})_{\mu\nu}$. Estos últimos son tabulados en grillas igual que con los demás términos de energía. Mayor detalle de esta aproximación se encuentra en la referencia de Sankey y Niklewsky [3].

Algunas deficiencias en el método de Sankey-Niklewski son:

- La densidad media $\rho(\vec{r})_{\mu\nu}$ no esta definida en el caso donde el overlap es cero. Es

decir, en los casos donde hay regiones negativas y positivas $\langle s|p_\pi \rangle$ ó con dos orbitales ortogonales del mismo átomo $\langle s|s' \rangle$.

- Los términos de on-site de la energía de correlación e intercambio $\langle \phi_\mu | E_{xc} | \phi_\mu \rangle$ son sobreestimados.

De este modo, FIREBALL es una implementación tight-binding de la DFT que utiliza un esquema autoconsistente sobre la funcional de Harris y extiende el modelo de Sankey-Niklewski a cualquier conjunto base.

Resumiendo, el formalismo utilizado para el cálculo de energía tiene tres aproximaciones principales:

- Utiliza el funcional de Harris con una mejora haciéndolo auto-consistente.
- Los orbitales atómicos de valencia son calculados con el uso de pseudopotenciales. Estos orbitales atómicos tienen un radio de corte r_c , tal que la función de onda sea exactamente cero más allá de este radio, lo cual hace que el número de interacciones en el espacio se reduzca. La interacción de Coulomb y los términos de correlación e intercambio se incorporan haciendo uso de las aproximaciones estándar de la DFT.
- Todas las integrales de 1 y 2 electrones y de 2 y 3 centros son evaluadas antes de la simulación en una grilla de tres dimensiones y almacenadas en tablas que son leídas en el momento de calcular algún sistema.

Al estar basado FIREBALL en la funcional de Harris, se pueden congelar fragmentos del sistema a estudiar, ya sea la posición o el centro de masa de estos fragmentos. Además, otra de las grandes ventajas de FIREBALL es que sobre el cálculo electrónico tiene implementada una dinámica molecular que permite estudiar sistemas a temperaturas diferentes de cero¹, donde las fuerzas se calculan por medio del teorema de Hellman-Feynman [3]:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_i}, \quad (1.17)$$

para cada átomo i . Además como es estándar en este tipo de cálculos ab-initio, se puede realizar una optimización de energía y geometría a $T = 0$ K siguiendo el método de los gradientes conjugados.

1.4.1. Uso del programa FIREBALL

El programa FIREBALL está compuesto por tres módulos, los cuales se trabajan independientes pero están concatenados:

1. Módulo begin: creación de las funciones de onda para cada elemento.
Teniendo el pseudopotencial de todas las especies químicas que requiera el sistema, se puede trabajar el módulo begin, el cuál realiza el cálculo de las funciones de onda para cada elemento, resolviendo la ecuación de Schrödinger para un electrón. Para esto se debe saber cuáles son los radios de corte de cada uno de los orbitales, los electrones de valencia del elemento, y la opción para los términos de correlación e intercambio. En este módulo se puede decidir si se quiere calcular el sistema con estados excitados.

¹<http://www.fireball-dft.org>

2. Módulo create: cálculo de las integrales.

Teniendo las funciones de onda para cada una de las especies químicas que integran el sistema a estudiar, se corre el módulo create. En este módulo se calculan las integrales de 2 y 3 centros siendo escritas en una grilla numérica. Estas tablas dependen del tipo de átomo, el valor del radio de corte r_c y el tipo de funcional utilizado para la aproximación de correlación e intercambio, es decir que solo se necesitan escribir una vez para un conjunto de especies atómicas dadas.

3. Módulo fireball: cálculo de las propiedades electrónicas del sistema en estudio y cálculo de la dinámica molecular.

Por último pasamos al módulo fireball. Para este módulo se deben conocer las características del sistema a trabajar, como son: posiciones de los átomos en la celda unidad, vectores de periodicidad del sistema y los puntos k de la primera zona de Brillouin. El módulo presenta un archivo de opciones para calcular y escribir en archivos de salida: densidades de estados, coeficientes de las funciones de onda, cargas de cada uno de los orbitales, matriz densidad, energía de los valores propios del sistema, energía de Fermi, elementos de matriz del overlap y del Hamiltoniano, entre otras.

1.5. Modelo de enlaces de a pares

Este modelo, originalmente propuesto en la referencia [44], ha sido desarrollado en el grupo de Física de Superficies del INTEC-UNL [42, 43] con el fin de de disponer de una herramienta que capture los aspectos fundamentales de la interacción entre átomos y superficies y permita el cálculo sin parametrizaciones de términos de acoplamiento que puedan ser transferidos a cálculos dinámicos.

1.5.1. Aproximación del Hamiltoniano

Para describir brevemente el modelo, comenzamos escribiendo el Hamiltoniano de la parte electrónica (ecuación 1.4) del problema en segunda cuantización más el término de repulsión nuclear V_{n-n} , es decir, haciendo uso de los operadores creación $\hat{c}_{i\sigma}^+$ y destrucción $\hat{c}_{i\sigma}$:

$$\hat{H} = \sum_{\substack{ij \\ \sigma}} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma\sigma'}} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{k\sigma'}^+ \hat{c}_{l\sigma'} + V_{n-n}, \quad (1.18)$$

donde los índices σ representa los espines y las letras latinas representan los orbitales. Las sumas son realizadas en los estados de la base utilizada. El primer término da cuenta de las integrales de un electrón, los parámetros t_{ij} son integrales definidas por:

$$t_{ij} = \langle \phi_i(\vec{r}) | \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} | \phi_j(\vec{r}) \rangle. \quad (1.19)$$

Las funciones ϕ_i son funciones ortogonales que se construyen a partir de las funciones atómicas puras, siguiendo el proceso de ortogonalización simétrica de Löwdin [56]. El segundo término del Hamiltoniano 1.18 representa la interacción electrón-electrón y el parámetro que lo acompaña esta definido por las integrales:

$$V_{ijkl} = \langle \phi_i(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}') | V_{e-e} | \phi_l(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) \rangle. \quad (1.20)$$

El término más complejo de este Hamiltoniano (1.18) es el que lleva consigo las integrales de dos electrones y cuatro estados V_{ijkl} , el cual se puede desarrollar como:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma\sigma'}} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{k\sigma'}^+ \hat{c}_{l\sigma'} &= \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \left\{ U_i \hat{n}_{i-\sigma} + \sum_{j(\neq i)} [J_{ij} \hat{n}_{j-\sigma} + (J_{ij} - J_{ij}^x) \hat{n}_{j\sigma}] \right\} \hat{n}_{i\sigma} + \\
 &+ \sum_{\substack{k \\ i \neq j}} \left[h_{kij} \hat{n}_{k-\sigma} + (h_{kij} - h_{kij}^x) \hat{n}_{k\sigma} \right] c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq j \\ \sigma}} J_{ij}^x (c_{j-\sigma}^+ c_{i-\sigma} + c_{i-\sigma}^+ c_{j-\sigma}) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} \hat{c}_{k\sigma'}^+ \hat{c}_{l\sigma'}
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

donde las integrales están dadas por:

- Integrales de repulsión coulombiana entre densidades electrónicas ubicadas en el mismo estado. Integrales de 1 centro,

$$U_i = V_{iiii} = \left\langle \phi_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_i(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}) \right\rangle. \tag{1.22}$$

- Integrales de repulsión coulombiana entre densidades electrónicas ubicadas en diferentes estados. Integrales de dos centros

$$J_{ij} = V_{iijj} = \left\langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_j(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}) \right\rangle. \tag{1.23}$$

- Integrales de interacción y de intercambio. Integrales de dos centros,

$$J_{ij}^x = V_{ijij} = \left\langle \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_i(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) \right\rangle. \tag{1.24}$$

- Integrales híbridas directas y de intercambio. Transición de dos estados i y j mediadas por la densidad electrónica del estado k ,

$$h_{kij} = V_{kkij} = \left\langle \phi_k(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_j(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}) \right\rangle, \tag{1.25}$$

$$h_{kij}^x = V_{kikj} = \left\langle \phi_k(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_k(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) \right\rangle. \tag{1.26}$$

- Integrales de transiciones de dos electrones mediados por cuatro estados, V_{ijkl} .

Para la solución de este Hamiltoniano y para poder estimar la magnitud de las integrales es conveniente usar la idea de los métodos NDO (Neglected Differential Overlap) por lo tanto se puede comparar la magnitud por medio del overlap diferencial $\mathbb{S} = \phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r})$. De esta manera en orden decreciente de importancia están las integrales coulombianas U y J que son de orden \mathbb{S}^0 , las híbridas h y h^x que son proporcionales a \mathbb{S} y las integrales de intercambio J^x y las de cuatro índices diferentes V que son de orden \mathbb{S}^2 . Para simplificar el Hamiltoniano y tener una resolución más sencilla se desprecian todas las transiciones de menor orden que además están pesadas por integrales de magnitud chica, estas son, el paso de dos electrones apareados del estado i al j y las transiciones de dos electrones entre cuatro estados diferentes. Se mantiene la reversión de espín (spin-flip).

Teniendo en cuenta estas aproximaciones el Hamiltoniano general se reduce a:

$$\hat{H} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \left[U_i \hat{n}_{i-\sigma} + \sum_{j(\neq i)} \left(J_{ij} \hat{n}_{j-\sigma} + G_{ij} \hat{n}_{j\sigma} \right) \right] \hat{n}_{i\sigma} \quad (1.27)$$

$$+ \sum_{j(\neq i)} \left(\hat{T}_{ij}^\sigma + \frac{1}{2} J_{ij}^x c_{j-\sigma}^+ c_{i-\sigma} \right) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + V_{n-n},$$

donde los términos usados se definen como:

$$\hat{T}_{ij}^\sigma = t_{ij} + \sum_k (h_{kij} \hat{n}_{k-\sigma} + \Lambda_{kij} \hat{n}_{k\sigma}) \quad (1.28)$$

$$G_{ij} = J_{ij} - J_{ij}^x$$

$$\Lambda_{kij} = h_{kij} - h_{kij}^x.$$

El Hamiltoniano dado por la ecuación 1.27, describe un sistema de muchos cuerpos el cual es irresoluble exactamente. La alternativa tomada para desarrollar este Hamiltoniano es la aproximación de Hartree-Fock, la cual se basa en un método variacional donde la energía total se minimiza, considerando el valor medio del Hamiltoniano de muchos cuerpos en el estado base descrito por un sólo determinante (sistema de electrones no interactuantes). Al tener el Hamiltoniano escrito en segunda cuantización la aproximación de Hartree-Fock lleva a que los operadores de muchos cuerpos se puedan escribir como una suma de operadores de un sólo cuerpo. Por ejemplo el término $\hat{n}_{k-\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma}$:

$$\hat{n}_{k-\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} \rightarrow \langle n_{k-\sigma} \rangle \hat{c}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{j\sigma} + \langle c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \rangle \hat{n}_{k-\sigma} - \langle n_{k-\sigma} \rangle \langle c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} \rangle, \quad (1.29)$$

donde el último término no es un operador sino una corrección que se le debe restar a la energía total para asegurar un valor correcto de esta.

Cualquier función de onda Ψ_α que resuelva un hamiltoniano de electrón independiente sujeto al potencial de muchos núcleos, se puede escribir como una expansión de orbitales ϕ_i que son los autoestados de los átomos aislados resueltos en la aproximación de campo medio. Haciendo entonces uso del método LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) la función de onda puede escribirse de la forma siguiente:

$$\Psi_{\alpha(\vec{r})} = \sum_i c_i \varphi_i^\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (1.30)$$

sin embargo la descripción de sistemas moleculares a partir de orbitales atómicos puros tiene una base no ortogonal, es decir que el overlap $\tilde{S}_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \neq 0$, llevando a un conjunto de ecuaciones lineales para la resolución del hamiltoniano

$$\sum_i (H_{ij} - E \tilde{S}_{ij}) c_i = 0 \quad \text{con} \quad H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle. \quad (1.31)$$

Haciendo uso de la propuesta hecha por Löwdin para ortogonalizar la base:

$$\phi_i = \sum_j (1 + S)_{ij}^{-1/2} \varphi_j \quad (1.32)$$

donde

$$(1 + S)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n a_n S^n \quad \text{con} \quad a_n = \frac{\prod_{i=0}^n (2i - 1)^2}{(2n)!}. \quad (1.33)$$

Los primeros términos de la serie son:

$$(1 + S)_{ij}^{-1/2} = \delta_{ij} - \frac{1}{2} S_{ij} + \frac{3}{8} \sum_k S_{ik} S_{kj} - \dots \quad (1.34)$$

donde

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} = \tilde{S}_{ij} - \delta_{ij}. \quad (1.35)$$

En esta expansión se tiene que cuando la distancia entre los átomos crece los overlaps decrecen, de esta manera el término dominante en la expansión 1.34 es el primero, en este caso límite las funciones ortogonalizadas coinciden con las atómicas puras.

Si en la expansión 1.30 en vez de utilizar funciones atómicas utilizamos estas nuevas funciones ortogonales se tiene entonces el método llamado LCOAO (*Linear Combination of Orthogonalized Atomic Orbitals*) [57], de esta manera el sistema de ecuaciones lineales se ve simplificado, pero la información de los overlaps se transfiere al hamiltoniano,

$$\sum_i (H_{ij}^{ort} - E \delta_{ij}) c_i = 0 \quad \text{con} \quad \hat{H}^{ort} = (1 + S)^{-1/2} \hat{H} (1 + S)^{-1/2}. \quad (1.36)$$

Entonces la idea general del modelo de enlaces de a pares es tener un Hamiltoniano efectivo cuyos términos son calculados a partir de las funciones atómicas de cada uno de los átomos (superficie) que constituyen el sistema con lo cual se evita recurrir a cualquier tipo de parámetro ajustable.

En el caso de interacción átomo-superficie, lo que se propone es identificar uno de los átomos con el sólido el cual posee un espectro de niveles continuo $\{\Psi_k\}$ (k corresponde al estado y la banda del sólido) y el otro átomo identifica al adsorbato con un espectro de niveles discreto. Esta imagen nos lleva a separar en tres términos el hamiltoniano que describe el sistema átomo-superficie:

$$\hat{H} = \hat{H}^{ads} + \hat{H}^{sus} + \hat{H}^{int}, \quad (1.37)$$

donde el primer término es el hamiltoniano que identifica al adsorbato, el segundo término es el hamiltoniano que identifica al sustrato y el último término es el hamiltoniano que da cuenta de la interacción entre adsorbato y sustrato. Este hamiltoniano (ecuación 1.37) es un hamiltoniano de muchos cuerpos que se trabaja haciendo uso de la aproximación de Hartree-Fock, como se explicó anteriormente. De esta manera se llega a un hamiltoniano efectivo el cual es una extensión del Hamiltoniano de Anderson-Newns:

$$\hat{H} = \hat{H}^{ads} + \hat{H}^{sus} + \hat{H}^{int} + V_{n-n} + [X], \quad (1.38)$$

donde además de los términos de adsorbato y sustrato y de los términos de interacción se tiene el término de la repulsión nuclear V_{n-n} , y $[X]$ representa los términos que se restan a causa de la definición del Hamiltoniano efectivo.

En aproximación Hartree-Fock y luego del desarrollo en overlaps, cada término se escribe como [58]:

$$\begin{aligned} H^{ads} &= \sum_{\alpha\sigma} E_{\alpha}^{\sigma} \hat{n}_{\alpha\sigma} \\ &= \sum_{\alpha\sigma} \left\{ \varepsilon_{\alpha}^{\sigma H-F} - V_{\alpha\alpha}^{cc} + \sum_k J_{\alpha k}^0 \langle n_{k-\sigma} \rangle + \sum_k \tilde{G}_{\alpha k} \langle n_{k\sigma} \rangle - \sum_k S_{\alpha k} \tilde{T}_{\alpha k}^{\sigma} + \right. \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_k S_{\alpha k}^2 \left[\left(\varepsilon_{\alpha}^{\sigma H-F} - V_{\alpha\alpha}^{cc} + \sum_{k'} J_{\alpha k'}^0 \langle n_{k'-\sigma} \rangle + \sum_{k' \neq k} G_{\alpha k'}^0 \langle n_{k'\sigma} \rangle \right) - \right. \\ &\quad \left. \left. - \left(\xi_k - V_{kk}^{cc} + \sum_{\beta} J_{\beta k}^0 \langle n_{\beta-\sigma} \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha} G_{\beta k}^0 \langle n_{\beta\sigma} \rangle \right) \right] \right\} \hat{n}_{\alpha\sigma} \end{aligned} \quad (1.39)$$

donde los índices α y β marcan los estados en el átomo, mientras que k y k' son estados en el sólido. Además los integrales con supraíndice 0, se calculan como en la ecuación 1.20 y las ecuaciones desde 1.22 hasta 1.26 y reemplazando las funciones ortogonales por las atómicas puras. $V_{\alpha\alpha}^{cc}$ y V_{kk}^{cc} son potenciales tipo campo cristalino correspondientes al átomo y al sólido respectivamente. Se tiene que el acoplamiento tradicional entre estados ortogonales esta dado por:

$$\tilde{T}_{\alpha k}^{\sigma} = t_{\alpha k} + \sum_{\beta} \left(h_{\beta\alpha k} \langle n_{\beta-\sigma} \rangle + \Lambda_{\beta\alpha k} \langle n_{\beta\sigma} \rangle \right) + \sum_{k'} \left(h_{k'\alpha k} \langle n_{k'-\sigma} \rangle + \Lambda_{k'\alpha k} \langle n_{k'\sigma} \rangle \right),$$

el término $\tilde{G}_{\alpha k}$ es:

$$\tilde{G}_{\alpha k} = G_{\alpha k}^0 + S_{\alpha k}^2 J_{\alpha k}^0 \quad \text{con} \quad G_{\alpha k}^0 = J_{\alpha k}^0 - J_{\alpha k}^{x0}$$

y el término $\varepsilon_{\alpha}^{\sigma H-F}$ por:

$$\varepsilon_{\alpha}^{\sigma H-F} = \varepsilon_{\alpha}^0 + U_{\alpha}^0 \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha} \left(J_{\alpha\beta}^0 \langle n_{\beta-\sigma} \rangle + G_{\alpha\beta}^0 n_{\beta\sigma} \right). \quad (1.40)$$

ξ_k se refiere a la estructura electrónica del sólido. El Hamiltoniano del sustrato está dado por:

$$\begin{aligned} H^{sus} &= \sum_{k\sigma} E_k^{\sigma} \hat{n}_{k\sigma} \\ &= \sum_{k\sigma} \left\{ \xi_k - V_{kk}^{cc} + \sum_{\alpha} J_{\alpha k}^0 \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle + \sum_{\alpha} \tilde{G}_{\alpha k} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle - \sum_{\alpha} S_{\alpha k} \tilde{T}_{\alpha k}^{\sigma} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} S_{\alpha k}^2 \left[(\xi_k - V_{kk}^{cc} + \sum_{\beta} J_{\beta k}^0 \langle n_{\beta-\sigma} \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha} G_{\beta k}^0 \langle n_{\beta\sigma} \rangle) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (\varepsilon_{\alpha}^{\sigma H-F} - V_{\alpha\alpha}^{cc} + \sum_{k'} J_{\alpha k'}^0 \langle n_{k'-\sigma} \rangle + \sum_{k \neq k'} G_{\alpha k'}^0 \langle n_{k'\sigma} \rangle) \right] \right\} \hat{n}_{k\sigma}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

y el Hamiltoniano de interacción es:

$$\begin{aligned} H^{int} &= \sum_{\alpha k\sigma} = T_{\alpha k}^{\sigma} \hat{c}_{\alpha\sigma}^+ \hat{c}_{k\sigma} + \text{H.c.} \\ &= \sum_{\alpha k\sigma} \left[\tilde{T}_{\alpha k}^{\sigma} - \tilde{G}_{\alpha k} \langle c_{k\sigma}^+ c_{\alpha\sigma} \rangle \right] c_{\alpha\sigma}^+ c_{k\sigma} + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Este Hamiltoniano contiene explícitamente las interacciones entre electrones del átomo y del sólido en aproximación de campo medio, así como también los efectos de ortogonalización de la base compuesta por los estados del átomo y del sólido.

Se puede mirar el fenómeno de adsorción como un problema localizado y de esta manera realizar una expansión LCAO de los estados del sólido. Como ejemplo, veamos la expansión LCAO en el término asociado a la integral coulombiana $J_{\alpha k}^0$:

$$\begin{aligned} \sum_{k\sigma} J_{\alpha k}^0 \langle n_{k-\sigma} \rangle &= \sum_{k\sigma} \left\langle \Psi_{\alpha(\vec{r}-\vec{R}_{ad})} \Psi_{k(\vec{r}')} \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \Psi_{k(\vec{r}')} \Psi_{\alpha(\vec{r}-\vec{R}_{ad})} \right\rangle \\ &= \sum_{k\sigma} \sum_{\substack{i,j \\ \vec{R}_s, \vec{R}'_s}} c_{i\vec{R}_s}^{*k} c_{j\vec{R}'_s}^k \left\langle \Psi_{\alpha(\vec{r}-\vec{R}_{ad})} \Psi_{i(\vec{r}'-\vec{R}_s)} \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \Psi_{j(\vec{r}'-\vec{R}'_s)} \Psi_{\alpha(\vec{r}-\vec{R}_{ad})} \right\rangle \langle n_{k-\sigma} \rangle, \end{aligned} \quad (1.43)$$

donde i y j denotan estados de un átomo del sólido ubicado en el sitio \vec{R}_s . Si se desprecian los elementos no diagonales de la matriz densidad del sustrato, dados por la suma sobre k de $c_{i\vec{R}_s}^{*k} c_{j\vec{R}'_s}^k$, el término quedará aproximado como:

$$\sum_{k\sigma} J_{\alpha k}^0 \langle n_{k-\sigma} \rangle \cong \sum_{i\vec{R}_s\sigma} \left\{ \sum_k |c_{i(\vec{R}_s)}^k|^2 \langle n_{k-\sigma} \rangle \right\} J_{\alpha i(\vec{R}_{ad}-\vec{R}_s)}^0 = \sum_{i\vec{R}_s\sigma} J_{\alpha i(\vec{R}_{ad}-\vec{R}_s)}^0 \langle n_{i-\sigma(\vec{R}_s)} \rangle, \quad (1.44)$$

donde $\langle n_{i-\sigma(\vec{R}_s)} \rangle$ representa el número de electrones asociados al estado i con espín $-\sigma$ centrado en \vec{R}_s .

1.5.2. Número de ocupación y términos cruzados

La resolución del Hamiltoniano modelo se realiza buscando la autoconsistencia sobre los números de ocupación $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle$ que se definen como:

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_f} \rho_{\alpha(\varepsilon)}^{\sigma} d\varepsilon, \quad (1.45)$$

donde $\rho_{\alpha(\varepsilon)}^{\sigma}$ es la densidad de estados proyectada sobre el sitio del adsorbato, que es a su vez proporcional a la parte imaginaria de la función de Green G:

$$\rho_{\alpha(\varepsilon)}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \phi_{\alpha}^{\sigma} | G | \phi_{\alpha}^{\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \phi_{\alpha}^{\sigma} | (\varepsilon - H - i\eta)^{-1} | \phi_{\alpha}^{\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\alpha\alpha}^{\sigma}, \quad (1.46)$$

donde ϕ_{α} es un estado asociado al espín σ . $G_{\alpha\alpha}^{\sigma}$ se relaciona con el hopping como:

$$G_{\alpha\alpha}^{\sigma} = \left[\varepsilon - E_{\alpha}^{\sigma} - \sum_k \frac{|T_{\alpha k}|^2}{\varepsilon - E_k^{\sigma} - i\eta} \right]^{-1} = \left[\varepsilon - E_{\alpha}^{\sigma} - \Lambda_{(\varepsilon)}^{\sigma} + i\Delta_{(\varepsilon)}^{\sigma} \right]^{-1}, \quad (1.47)$$

donde $\Delta_{(\varepsilon)}$ es la función de quimiadsorción y la transformada de Hilbert de ésta es $\Lambda_{(\varepsilon)}^{\sigma}$. La función de quimiadsorción, despreciando los términos no diagonales en sitios y estados, esta definida como:

$$\Delta_{(\varepsilon)}^{\sigma} = \pi \sum_{i\vec{R}_s} \rho_{i\vec{R}_s(\varepsilon)}^{\sigma} |T_{\alpha i}^{\varepsilon}|^2, \quad (1.48)$$

donde $\rho_{i\vec{R}_s(\varepsilon)}^{\sigma}$ es la densidad de estados tanto local como parcial del sustrato correspondiente al estado i de valencia del sitio R_s . La transformada de Hilbert de la función de quimiadsorción ecuación 1.48 está dada por:

$$\Lambda_{\varepsilon}^{\sigma} = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_{(\varepsilon')}^{\sigma}}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'. \quad (1.49)$$

Conociendo $\Delta_{(\varepsilon)}^{\sigma}$ y $\Lambda_{(\varepsilon)}^{\sigma}$ y teniendo en cuenta que la contribución de los estados internos es despreciable ya que existe una separación muy grande energéticamente entre los estados del core y el nivel del adsorbato, se puede escribir la ocupación del adsorbato:

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle \approx \frac{1}{\pi} \sum_v \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_{V(\varepsilon')}^{\sigma}}{(\varepsilon - E_{\alpha}^{\sigma} - \Lambda_{(\varepsilon)}^{\sigma})^2 + (\Delta_{(\varepsilon)}^{\sigma})^2} f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.50)$$

donde $f(\varepsilon)$ es la función de Fermi dada por:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - E_f)/KT} + 1}$$

con K la constante de Boltzman y E_f la energía de Fermi.

El valor medio de los términos cruzados se expresa mediante una función de Green $G_{\alpha k}^{\sigma}(\varepsilon)$ la cual se relaciona directamente con la función de Green $G_{\alpha\alpha}^{\sigma}(\varepsilon)$ [59]:

$$\langle c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \rangle^{out} = \int_{-\infty}^{E_f} \frac{(\hat{T}_{\alpha}^{\sigma} - \hat{G}_{i\alpha} \langle c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \rangle^{in}) \rho_{iR_s}(\varepsilon) (\varepsilon - E_{\alpha}^{\sigma})}{(\varepsilon - E_{\alpha}^{\sigma} - \Lambda_{(\varepsilon)}^{\sigma})^2 + (\Delta_{(\varepsilon)}^{\sigma})^2} d\varepsilon. \quad (1.51)$$

Al realizar un estudio sobre las ecuaciones 1.50 y 1.51 se observa que en el momento en que se cumpla $\varepsilon - E_{\alpha}^{\sigma} = \Lambda_{(\varepsilon)}^{\sigma}$ y $\Delta_{(\varepsilon)}^{\sigma} = 0$ dichas funciones tendrán polos. Cuando $\Delta(\varepsilon) = 0$ se tiene estados localizados, en caso contrario se tiene un estado con energía resonante con la banda de valencia. La contribución de los estados localizados que debe ser sumada al número de ocupación del adsorbato 1.50 es:

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle^{loc} = \left[1 - \Lambda'_{\varepsilon_l} \right]^{-1}, \quad (1.52)$$

donde Λ'_{ε_l} es la derivada de la transformada de Hilbert evaluada en la energía donde se encontró el estado localizado $\Lambda'_{\varepsilon_l} = (\Lambda_{\varepsilon_l}^{\sigma})/d\varepsilon|_{\varepsilon=\varepsilon_l}$. La contribución de los estados localizados al promedio cruzado esta dada por:

$$\langle c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \rangle^{loc} = \frac{\Lambda'_i(\varepsilon_l)}{\hat{T}_{\alpha}^{\sigma} - \hat{G}_{i\alpha} \langle c_{\alpha\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \rangle^{in} (1 - \Lambda'_{\varepsilon_l})}. \quad (1.53)$$

1.5.3. Energía de interacción

La energía de interacción se calcula como la diferencia entre el valor medio del Hamiltoniano efectivo para una posición R del adsorbato y su correspondiente valor cuando los sistemas están separados, de esta manera se identifica claramente los efectos que tienen cada uno de las términos del modelo. Realizando el desarrollo con LCAO y luego de realizar operaciones algebraicas la energía de interacción se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
E_{int} = & \sum_{\alpha\sigma} \left(E_{\alpha}^{\sigma} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle - \varepsilon_{\alpha}^{\sigma H-F} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle_{\infty} \right) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \left\{ U_{\alpha}^0 \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle + \sum_{\beta(\neq\alpha)} (J_{\alpha\beta}^0 \langle n_{\beta-\sigma} \rangle + \check{G}_{\alpha\beta} \langle n_{\beta\sigma} \rangle) \right\} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \left\{ U_{\alpha}^0 \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle_{\infty} + \sum_{\beta(\neq\alpha)} (J_{\alpha\beta}^0 \langle n_{\beta-\sigma} \rangle_{\infty} + \check{G}_{\alpha\beta} \langle n_{\beta\sigma} \rangle_{\infty}) \right\} \langle n_{\alpha\sigma} \rangle_{\infty} \\
& + \sum_{iRs\sigma} \left\{ -V_{ii}^{c.c.} - \sum_{\alpha} S_{\alpha i} \check{T}_{\alpha i}^{\sigma} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha} S_{\alpha i}^2 \left[(\bar{\varepsilon}_i - V_{ii}^{c.c.} + \sum_{\beta} J_{\beta i}^0 \langle n_{\beta-\sigma} \rangle + \sum_{\beta(\neq\alpha)} G_{\beta i}^0 \langle n_{\beta\sigma} \rangle) \right. \right. \\
& \left. \left. - (\varepsilon_{\alpha}^{\sigma H-F} - V_{\alpha\alpha} + \sum_{jRs'} J_{\alpha j}^0 \langle n_{j-\sigma} \rangle + \sum_{j(\neq i)Rs'} G_{\alpha j}^0 \langle n_{j\sigma} \rangle) \right] \right\} \langle n_{i\sigma} \rangle \\
& + \sum_{\alpha\sigma iRs} \left[\check{T}_{\alpha i}^{\sigma} - \frac{1}{2} \check{G}_{\alpha i} \langle c_{i\alpha}^{+} c_{\alpha\sigma} \rangle \right] \langle c_{\alpha\sigma}^{+} c_{i\sigma} \rangle + V_{n-n} \tag{1.54}
\end{aligned}$$

El primer término muestra la redefinición del nivel del adsorbato por efectos de ortogonalización y por la interacción entre el adsorbato y los electrones y núcleos del sustrato consistente con el cambio del número de ocupación. El segundo y tercer renglón son los términos a restar por haber sido considerados dos veces en la definición de E_{α}^{σ} y $\varepsilon_{\alpha}^{\sigma HF}$.

El segundo término presenta los cambios en los estados del sólido debido a la presencia del adsorbato, la cual se manifiesta con correcciones por efectos de diagonalización y por la aparición de los potenciales tipo cristalino.

El tercer término es la contribución por la interacción directa con el sustrato. El factor un medio es por los términos de doble conteo. El último renglón presenta la repulsión nuclear.

Capítulo 2

Densidades de estados e índices de reactividad

2.1. Densidades de estados

El estudio de las propiedades electrónicas es un tema que sigue estando en vigencia, ya que día a día los cálculos basados en teorías *ab-initio* se pueden realizar con mayor facilidad gracias al adelanto en los procesadores. Pero la verdadera esencia de los estudios de propiedades electrónicas se da, porque de estas propiedades dependen muchas de las interacciones físicas y químicas, tales como: corriente a través de átomos o moléculas, adsorción de átomos o moléculas en superficies, transferencia de carga entre un átomo proyectil y una superficie, entre otras.

De esta manera el acercamiento a sistemas particulares de estudio en general empieza por el conocimiento de las propiedades electrónicas de los agentes que interactúan (átomos, moléculas, superficies), entre ellas la densidad de estados (DOS, *density of states*).

Si simbolizamos con $g(E)$ la densidad de estados, la cantidad $g(E)dE$ definirá el número de estados de energía E por espín, con energías en el rango comprendido entre E y $E + dE$. Además la integral en todo el rango de energías (entre ∞ y $-\infty$) de la densidad de estados es el número total de estados, dentro del volumen de la celda primitiva del espacio real V_{cr} . La densidad de estados está definida como [60]:

$$g(E) = \frac{1}{V_{cr}} \int_{V_{cr}} \sum_{n=1}^{todos} \int_{1BZ} \sum_{\substack{\alpha, j \\ l=\alpha \\ j'=j}} |C_{\sigma, j}^{\alpha, n}|^2 \delta(E - E_n(\vec{k})) d\vec{k} \\ + \frac{1}{V_{cr}} \int_{V_{cr}} \sum_{n=1}^{todos} \int_{1BZ} \sum_{\substack{\alpha, j \\ \alpha' \neq \alpha \\ j' \neq j}} C_{\sigma, j}^{\alpha, n} C_{\sigma, j'}^{\alpha', n} S_{jj'}^{\alpha\alpha'} \delta(E - E_n(\vec{k})) d\vec{k} \quad (2.1)$$

donde la primer suma recorre todos los estados que compongan el sistema, y la integral es realizada en la primer zona de Brioullin. Los índices j y j' representan los orbitales atómicos, y los índices α y α' representan los átomos, $S_{jj'}^{\alpha\alpha'}$ es el overlap. En general, se refiere

como la densidad de estados al primer término y el segundo es omitido. En algunos casos el segundo término es igual cero ya que la teoría está desarrollada para que el overlap $S_{jj'}^{\alpha\alpha'}$ sea cero, sin embargo en la mayoría de los casos este término se desprecia por sus pequeñas contribuciones. De esta manera de aquí en adelante cuando hablemos de densidad de estados total, nos estaremos refiriendo únicamente al primer término de la ecuación 2.1, tal como se ha trabajado históricamente.

Para el desarrollo de este trabajo las DOS han sido calculadas con el programa FIREBALL utilizando para el término de correlación e intercambio la aproximación LDA y el nivel de Fermi está transportado al cero en energía, a menos que se indique lo contrario. En nuestro caso utilizamos una base de funciones de onda mínima para cada una de las densidades de estados y además el tiempo de cálculo es pequeño obteniendo resultados buenos. Sin embargo, en el caso de querer mejorar más estas DOS se puede hacer uso de un número mayor de bases.

A continuación se presentan cálculos de DOS para diferentes sistemas que serán de interés en los capítulos siguientes.

2.1.1. DOS del Aluminio

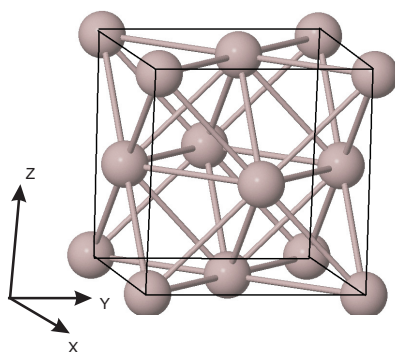


Figura 2.1: Estructura cristalina del aluminio.

Propiedades del aluminio:

- Configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
- Masa atómica: 26.98 u.m.a
- Parámetro de red: 4.05 Å
- Estructura cristalina: fcc
- Cantidad de átomos en la celda primitiva: 1
- Radios de corte base $3s3p3d$: $3s$: $3.90a_0$ (2 electrones) $3p$: $4.00a_0$ (1 electrón) $3d$: $5.00a_0$ (0 electrones). Donde a_0 es el radio de Bohr.
- Radios de corte base $3s3p$: $3s$: $5.30a_0$ (2 electrones) $3p$: $5.70a_0$ (1 electrón). Donde a_0 es el radio de Bohr.

2.1 Densidades de estados

El aluminio presenta una estructura cristalina centrada en la cara (fcc) como se muestra en la figura 2.1. Sin embargo, la celda primitiva para este tipo de estructuras contiene un solo átomo y los vectores traslación de esta celda son:

$$\frac{a}{2}(1, 1, 0), \frac{a}{2}(1, 0, 1), \frac{a}{2}(0, 1, 1)$$

Según la configuración electrónica del aluminio los electrones de valencia están ubicados en los orbitales $3s$ y $3p$, de esta manera se ha calculado la DOS con la base $3s3p$. Para un estudio completo también se calculó la DOS con la base $3s3p3d$, donde el estado $3d$ está vacío al iniciar el cálculo.

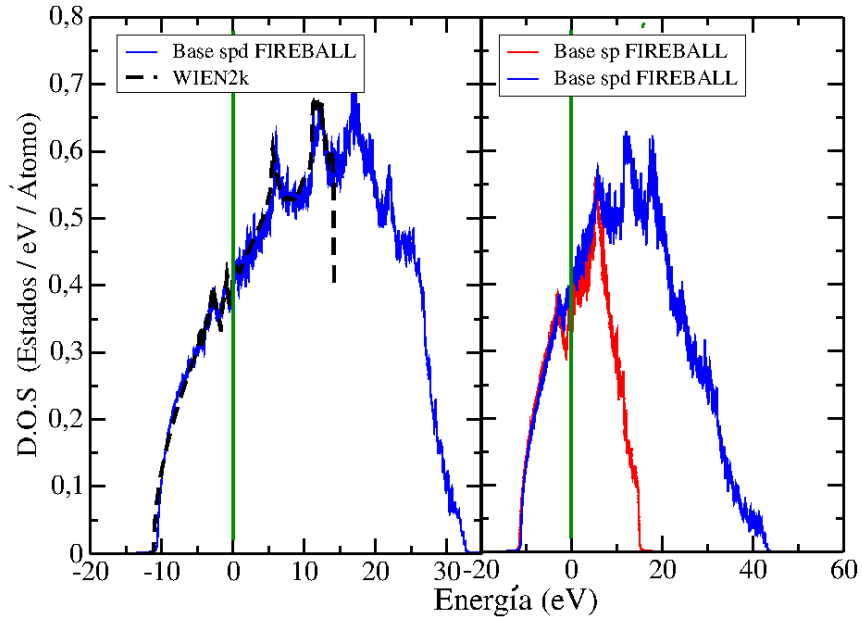


Figura 2.2: Densidad de estados del aluminio bulk. A la izquierda base $3s3p3d$, cálculos realizado con FIREBALL (azul) y con WIEN2K (negro). Derecha base $3s3p$ (rojo) y base $3s3p3d$ (azul), cálculo realizado con FIREBALL.

En la figura 2.2 se muestra la DOS del aluminio tanto para el sistema con base $3s3p3d$ (izquierda) como para el sistema con base $3s3p$ (derecha). En la gráfica de la izquierda se compara la DOS calculada con el FIREBALL (azul) con la calculada mediante el WIEN2K¹. Vemos que ambos cálculos son muy similares, sobre todo en la parte ocupada, por lo que se puede concluir que los resultados de FIREBALL son confiables.

En el lado derecho de la misma gráfica se presenta la comparación de la DOS para el Al con base $3s3p3d$ y base $3s3p$, vemos que la parte llena de la DOS en ambos casos empieza

¹Densidad de estados calculada por el Dr Silvano Sferco.

por debajo de los -10 eV y es muy similar justo antes del nivel de Fermi. Al nivel de Fermi la DOS es 0.35 estados / eV / átomo para el caso de la base $3s3p3d$ mientras que para la DOS realizada con la base $3s3p$ es de 0.4 estados / eV / átomo, esto muestra otra diferencia importante, ya que la densidad de estados al nivel de Fermi está fuertemente ligada a la reactividad del material [22]. En general la DOS para la base $3s3p$ es menor en todo el rango donde se encuentra ocupada. En la parte vacía la tendencia de ambas DOS es muy diferente ya que la de base menor decae mucho más rápido, lo cual es esperable ya que la banda vacía está determinada principalmente por los estados d .

En el caso de la DOS con base $3s3p$ la cantidad de electrones resultantes en los orbitales es como sigue: $3s$: 1.16 y $3p$: 1.85. Para la base $3s3p3d$ se encontró que la cantidad de electrones es: $3s$: 0.93, $3p$: 1.19 y $3d$: 0.90, lo cual demuestra la necesidad de tener un orbital d , ya que los electrones se reacomodan en los tres orbitales.

Además de la densidad de estados del bulk son de interés las DOS de las superficies Al(001) y Al(111), las cuales se presentan en la figura 2.3. Se observa que la pDOS del orbital s (línea magenta) alrededor de los 3 eV para la superficie Al(111) tiene una leve caída, mientras que para la DOS de la superficie Al(001) es más elíptica. Igualmente la pDOS del orbital p_z de la superficie Al(111) en el rango de 1 eV a 3 eV se presenta una estructura con más picos que en la pDOS del orbital p_z de la superficie Al(001).

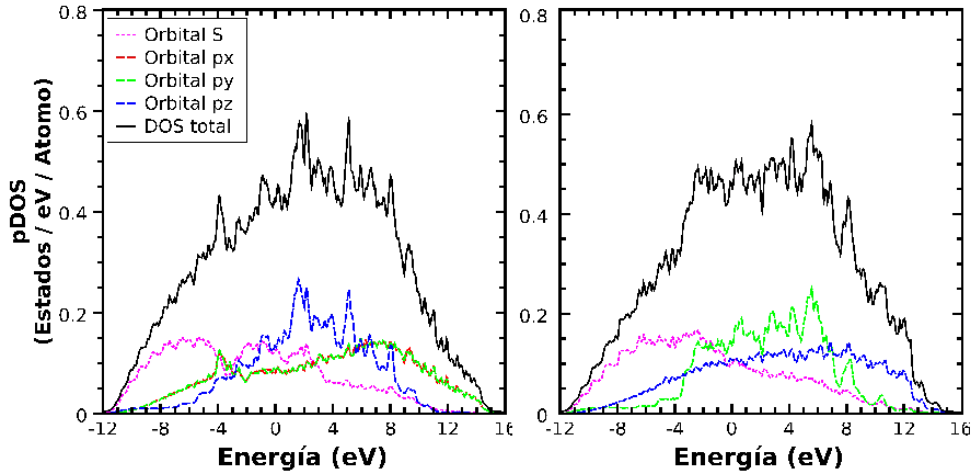


Figura 2.3: Izquierda: densidad de estados de la superficie Al(111). Derecha: densidad de estados de la superficie Al(001). En negro la densidad de estados total superficial. En magenta la pDOS del orbital s , en rojo y verde la pDOS de los orbitales p_x y p_y , en azul la pDOS del orbital p_z .

En el caso de las superficies el vector para la periodicidad del eje z es grande, esto es para poder simular la superficie, es decir evitar la interacción entre la lámina superior y la lámina inferior de la celda unidad que se repite. Las pDOS de los orbitales p_x y p_y son diferentes a las pDOS del orbital p_z . Otro resultado interesante es la cantidad de electrones que presentan los orbitales para cada superficie. Para la superficie Al(111) el orbital s tiene 1.3 electrones los orbitales p_x y p_y tienen la misma cantidad de electrones 0.58 y el orbital

p_z 0.54 electrones. Para la superficie Al(001) el orbital s tiene 1.26 electrones los orbitales p_x y p_y tienen la misma cantidad de electrones 0.60, y el orbital p_z 0.54 electrones. Esta redistribución diferente a la del bulk es debido a que los orbitales no son simétricos como sí lo son en el bulk.

2.1.2. DOS para el diamante, grafito y grafeno

Propiedades del carbono:

- Configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^2$
- Masa atómica: 12.01 u.m.a
- Estructura cristalina para el diamante: doble base fcc
- Estructura cristalina para el grafito: hcp (hexagonal close-packed)
- Estructura cristalina para el grafeno: hexagonal el 2D
- Cantidad de átomos en la celda unitaria para el diamante: 2
- Cantidad de átomos en la celda unitaria para el grafito: 4
- Cantidad de átomos en la celda unitaria para el grafeno: 2
- Radios de corte: 2s: $4.00a_0$ (2 electrones) 2p: $4.50a_0$ (2 electrones). Donde a_0 es el radio de Bohr.

Aunque el diamante, el grafito y el grafeno tienen como base átomos de carbono, cada una de estas estructuras tiene un motivo diferente, y por lo tanto sus propiedades electrónicas varían y es de interés realizar un estudio para cada una de estas estructuras.

Diamante

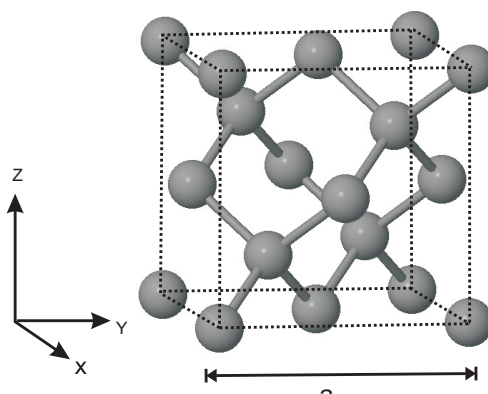


Figura 2.4: Estructura cristalina del diamante.

El diamante fue uno de los primeros minerales estudiados por difracción de rayos X (figura 2.4). La característica que tiene este ordenamiento es que cada uno de los átomos

tiene cuatro primeros vecinos simétricamente organizados con enlaces covalentes entre ellos, esto es lo que hace que sea uno de los elementos más duros de la naturaleza.

La base primitiva del diamante tiene dos átomos idénticos, uno ubicado en (0,0,0) y el otro ubicado a una distancia $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Los vectores primitivos de esta celda son;

$$\frac{a}{2}(1, 1, 0), \frac{a}{2}(1, 0, 1), \frac{a}{2}(0, 1, 1),$$

donde a es la constante de red. Para el diamante $a = 3.57 \text{ \AA}$.

En la figura 2.5 se presenta la DOS para el diamante. En azul la densidad de estados total calculada mediante el programa FIREBALL y en rojo la DOS total calculada mediante APW [61]. Aunque en general la parte ocupada para ambos cálculos es igual, para la parte vacía se encuentran algunas diferencias, la primera es el tamaño del gap, el gap experimental para el diamante es de 5.48 eV [62] mientras que el cálculo con FIREBALL es de 5.26 eV, y para el cálculo hecho con APW el gap es de 4.3 eV, esta diferencia entre datos experimentales y teóricos se presenta debido a que la DFT, estima de forma incorrecta la parte no ocupada de la densidad de estados y por lo tanto subestima el gap.

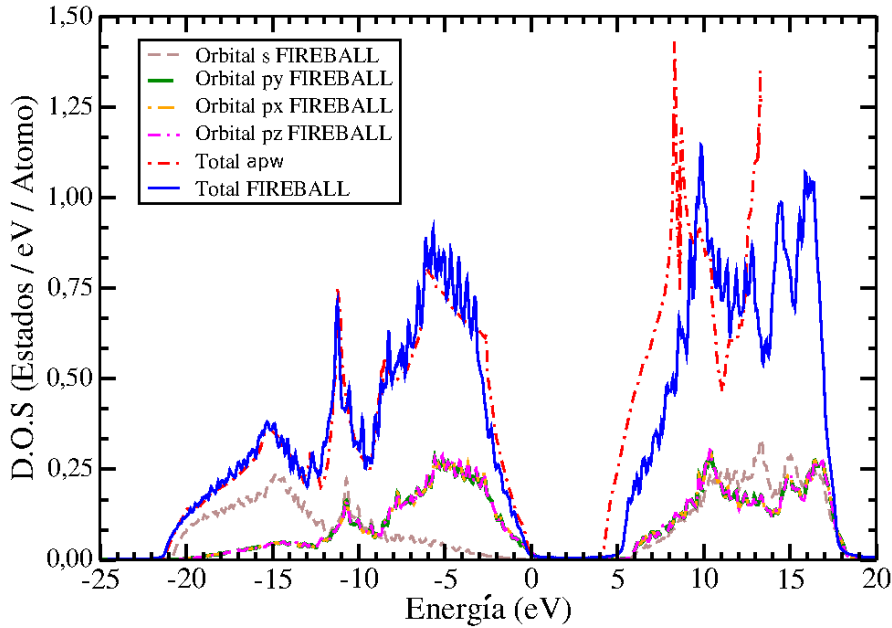


Figura 2.5: Densidad de estados del diamante. En rojo la DOS total calculada mediante APW [61]. En azul la DOS total calculada mediante el programa FIREBALL, en marrón la pDOS del orbital s , en naranja, verde y morado la pDOS de los orbitales p_x , p_y , p_z , respectivamente.

El carbono en fase de diamante tiene una simetría especial, ya que tiene uniones tetraédricas es decir que cada uno de los átomos está ligado a 4 vecinos. De esta manera el carbono

utiliza los orbitales hibridizados sp^3 para sus enlaces. Esta simetría tetraédrica hace que los orbitales p_x , p_y y p_z sean indistinguibles en la densidad de estados (líneas naranja, verde y morada). Siendo la parte del fondo de banda más ocupada por el orbital s que por cada uno de los orbitales p , mientras que la densidad de estados cercana al nivel de Fermi está más ocupada por los orbitales p , que por el orbital s . La parte desocupada de esta DOS está prácticamente llena por partes iguales de los 4 orbitales.

Grafito y grafeno

El grafito al igual que el diamante está constituido por átomos de carbono, sin embargo en este caso los átomos de carbono se ubican en las posiciones de la red hexagonal, como se muestra en la figura 2.6. A diferencia del diamante que es uno de los materiales más duros, el grafito presenta muy poca dureza. Este material está arreglado por láminas y cada lámina de estas se conoce como grafeno.

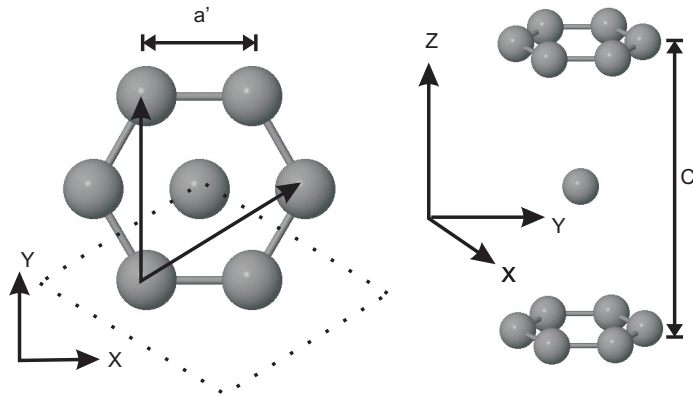


Figura 2.6: Estructura cristalina del grafito. A la izquierda vista superior del grafito, el átomo de carbono del centro del hexágono pertenece a la segunda capa. La línea punteada muestra la celda primitiva. A la derecha vista de tres capas de grafeno. El grafeno es una capa de grafito.

En la figura 2.6 a la izquierda en línea punteada se muestra la celda primitiva para el grafeno y los dos vectores primitivos. A la derecha se muestra la manera de construcción del grafito a partir de grafeno. La celda primitiva para el grafito necesita cuatro átomos, los dos de la celda primitiva del grafeno y dos más que están en la segunda capa:

$$(0, \sqrt{3}at, 0), \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right), (0, 0, c),$$

donde $at = \sqrt{3}a$, con $a = 2.46 \text{ \AA}$ y $c = 6.70 \text{ \AA}$. Como el grafeno es bidimensional, el último vector no es necesario.

En la figura 2.7 arriba, se muestra la comparación de la DOS calculada con el programa FIREBALL y la DOS que se presenta en el artículo de Newton *et. al.* [63]. Ambas DOS presentan los picos característicos de esta estructura y también el punto que se localiza al nivel de Fermi. Para las dos gráficas se observa un comportamiento parecido en la parte llena y un

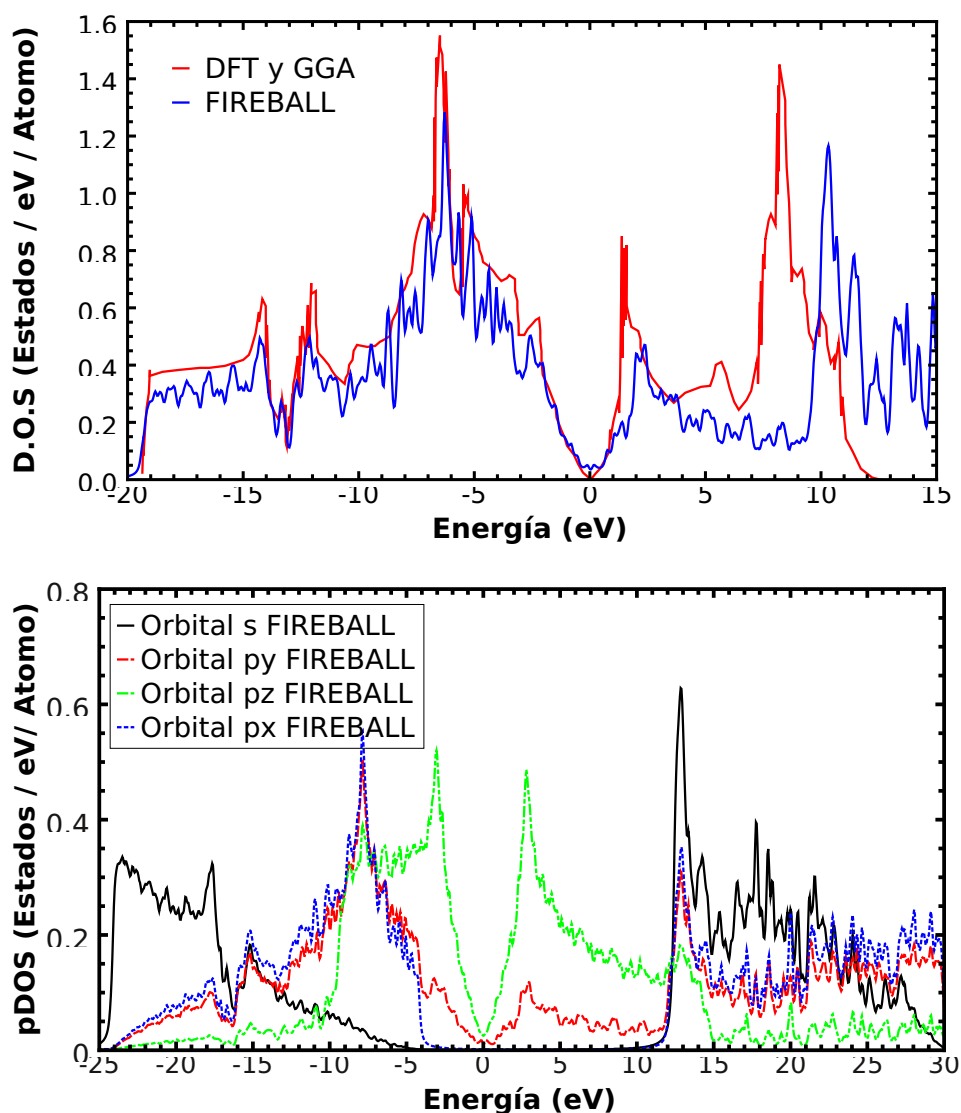


Figura 2.7: Arriba densidades de estados del grafito calculada con FIREBALL comparada con la densidad calculada mediante la GGA-DFT [63]. Abajo: densidades de estados parciales realizadas con FIREBALL.

cambio notorio en la parte vacía. En ambos casos los programas usados están realizados con la DFT, sin embargo el término de correlación e intercambio no es el mismo. En el cálculo con FIREBALL se ha utilizado la aproximación LDA y en el paper la aproximación GGA, por su sigla en inglés (*Generalized Gradient Approximations*).

Abajo en la figura 2.7 se muestran las densidades de estados parciales realizadas con el FIREBALL. A diferencia del diamante las densidades de estados de los orbitales p_x , p_y y p_z no son iguales ya que en esta estructura no existe simetría entre estos orbitales. Al igual que

2.1 Densidades de estados

en el diamante la parte del fondo de banda está ocupada con el orbital s , mientras que la parte más cercana al nivel de Fermi (-10 eV a 0 eV) esta formada por los orbitales p . Alrededor de 3 eV del nivel de Fermi, el orbital p_z muestra una forma casi simétrica, esta banda (banda π) es la que se utiliza en general para realizar la conducción de sistemas que poseen grafito.

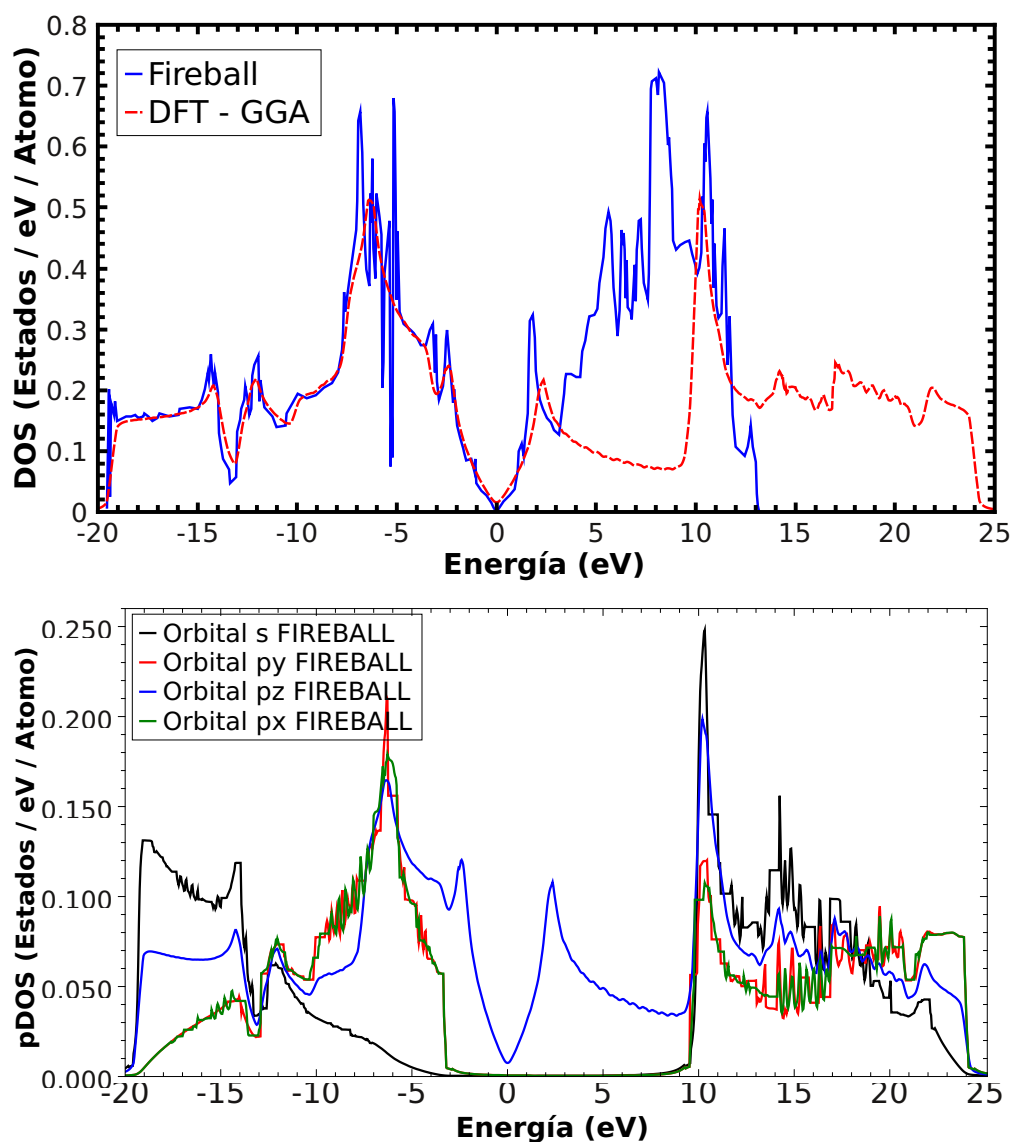


Figura 2.8: Arriba: densidades de estados del grafeno calculada con FIREBALL comparada con la densidad calculada mediante la GGA-DFT [63]. Abajo: densidades de estados parciales realizadas con FIREBALL.

En la figura 2.8 se muestra la densidad de estados para una sola capa del grafito, es decir para el grafeno. Arriba se muestra la comparación de la DOS calculada con el FIREBALL

(línea azul) y en rojo la DOS reportada con la GGA-DFT [63]. La parte de la DOS que representa los estados llenos es muy similar en ambas curvas, sin embargo la parte vacía cambia al igual que sucedió con el grafito y el diamante. Sin embargo, alrededor del nivel de Fermi donde ocurren los fenómenos más interesantes, ambos cálculos son muy semejantes.

En la parte inferior de la figura 2.8 se muestra la DOS por orbital. En negro, rojo, azul y verde se muestra la densidad de estados para los orbitales s , p_y , p_z y p_x respectivamente. Podemos ver que quien define el nivel de Fermi es el orbital p_z , igual que para el grafito (figura 2.7). El grafeno, tiene simetría para los orbitales p_x y p_y es por ello que la densidad de estados de estos dos orbitales es la misma. El fondo de la densidad de estados está dado en general por el orbital s . El grafito también posee simetría en los orbitales p_x y p_y , en la figura 2.7 esta simetría no se observa a causa de que la celda unidad utilizada está rotada.

2.1.3. DOS del Paladio

Propiedades del paladio:

- Configuración electrónica: $[\text{Kr}]4d^{10}$
- Masa atómica: 106.42 u.m.a
- Parámetro de red: 3.89 Å
- Estructura cristalina: fcc
- Cantidad de átomos en la celda primitiva: 1
- Radios de corte: $4d$: $4.60a_0$ (10 electrones) $5s$: $5.40a_0$ (0 electrones) $5p$: $6.10a_0$ (0 electrones), donde a_0 es el radio de Bohr.

El Pd es un elemento que en los últimos años ha estado en auge entre la comunidad física y química [64, 65]. Una de las propiedades que más cautiva es que su última capa electrónica, la $4d$ está llena, esto hace que las propiedades de conducción sean interesantes y que la geometría del contacto sea una propiedad a tener en cuenta [66]. La estructura de este elemento es fcc (celda mostrada en la figura 2.1). Haciendo uso del programa FIREBALL se realizó el cálculo de la DOS del Pd en diferentes configuraciones: bulk, superficie (001), superficie (111), punta (001) y punta (111).

En la parte superior de la figura 2.9 se presenta la densidad de estados del bulk para el Pd, mostrando la calculada por medio del programa FIREBALL y otra tomada de la literatura [61] la cual fue calculada por medio del método APW. En la comparación de estas DOS vemos que el compartamiento de ambas alrededor del nivel de Fermi es lineal. Esta propiedad es importante ya que la conducción está ligada a la DOS en este sitio. Si bien el fondo de banda para ambas DOS no es el mismo la diferencia entre las dos es de 0.3 eV, y la estructura en la parte llena en ambos casos es parecida teniendo 4 picos característicos de esta DOS.

Abajo (figura 2.9) se presentan las densidades de estados por orbitales y en azul la DOS total. Observamos que en los -4 eV existe un pico importante, este pico está constituido principalmente por el orbital $4d$, pero tiene pequeñas contribuciones de los orbitales $5s$ y $5p$. Igual pasa con los picos situados en -3 eV y -2 eV. El pico más cercano al nivel de Fermi

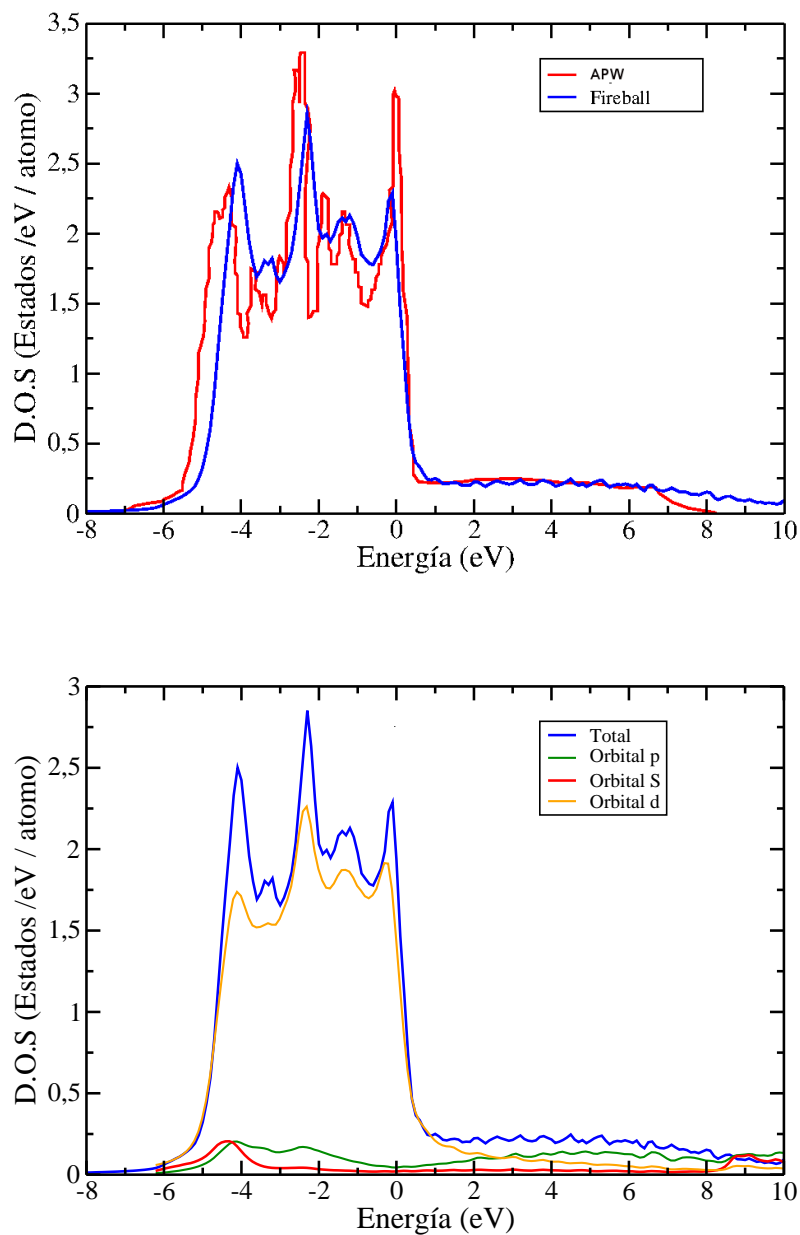


Figura 2.9: Arriba: DOS del Pd en bulk, en azul la densidad de estados calculada con FIREBALL, en rojo la DOS calculada por APW [61]. Abajo: en azul DOS total, las densidades de estados por orbitales calculadas con FIREBALL se presentan en rojo, verde y naranja para los estados s , p y d , respectivamente.

tiene contribuciones mucho menores de los orbitales $5s$ y $5p$, siendo su estructura prácticamente del orbital $4d$. En la parte que decae el pico se encuentra el nivel de Fermi.

2. Densidades de estados e índices de reactividad

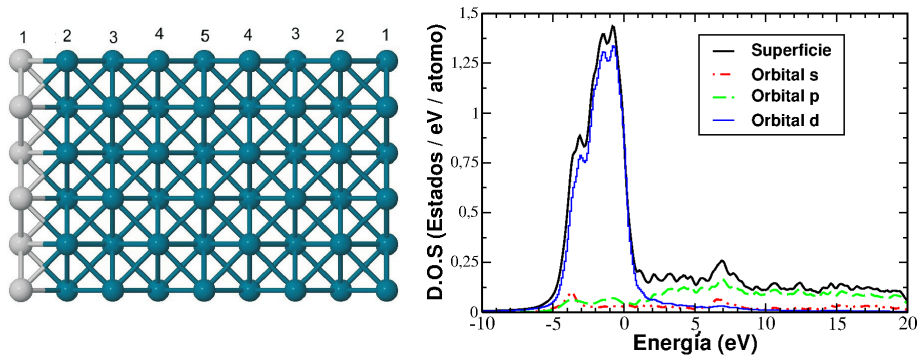


Figura 2.10: Izquierda: Vista lateral de la superficie Pd(001), muestra las 9 láminas utilizadas. Derecha: densidad de estados de la superficie Pd(001). En negro se presenta la DOS de la superficie, en rojo la DOS del orbital s , en verde la dos del orbital p y en azul la dos del orbital d .

Para realizar un estudio más completo de este sistema hemos calculado la DOS de la superficie Pd(001), con 144 puntos k , con periodicidad en dos dimensiones (en la dirección z el vector de periodicidad es de 99 \AA). Esta superficie fue simulada con 9 capas cada una de 2 átomos de Pd. La densidad de estados presentada es la que corresponde a la IDOS del átomo superficial de la capa 1. Al igual que en el bulk, la mayoría de la DOS es del orbital $4d$ (figura 2.10). Nuevamente tenemos que alrededor del nivel de Fermi la DOS se comporta linealmente. El mayor pico de esta superficie se presenta alrededor de -1 eV .

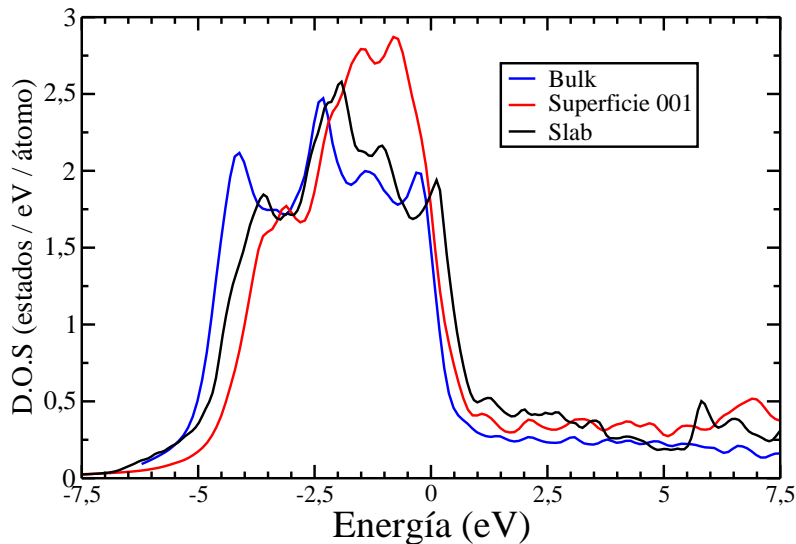


Figura 2.11: Densidad de estados de la superficie Pd(001). En negro la DOS total de la celda primitiva normalizada por los átomos que pertenecen a la celda, slab. En rojo la DOS de la superficie (001) y en azul la DOS del bulk.

2.1 Densidades de estados

Una manera de ver las diferencias obtenidas es superponer las DOS del bulk y de la superficie Pd(001) (figura 2.11). En azul tenemos la DOS del bulk, mientras que en rojo la DOS de la superficie. Aunque se dijo que ambas tienen un comportamiento lineal de la DOS al nivel de Fermi, estos comportamientos no son iguales. En negro presentamos la DOS del slab² vemos que esta densidad es un intermedio entre la DOS superficial y la DOS del bulk, ya que contiene la información de ambas estructuras.

En la figura 2.12 se muestra la manera como la DOS cambia en las diferentes capas de la celda primitiva utilizada para representar la superficie de Pd(001). En negro se tiene la DOS de la superficie, donde se ven los tres picos (1, 2 y 3) que la representan. En rojo la DOS de la segunda capa, el pico 3 de la primera capa crece, y el pico 1 se corre casi hasta el nivel de Fermi, comenzando a mostrar una estructura parecida a la del Bulk. Las DOS de las capas 2, 3, 4 y 5 fueron movidas en el eje y para tener una mejor comparación.

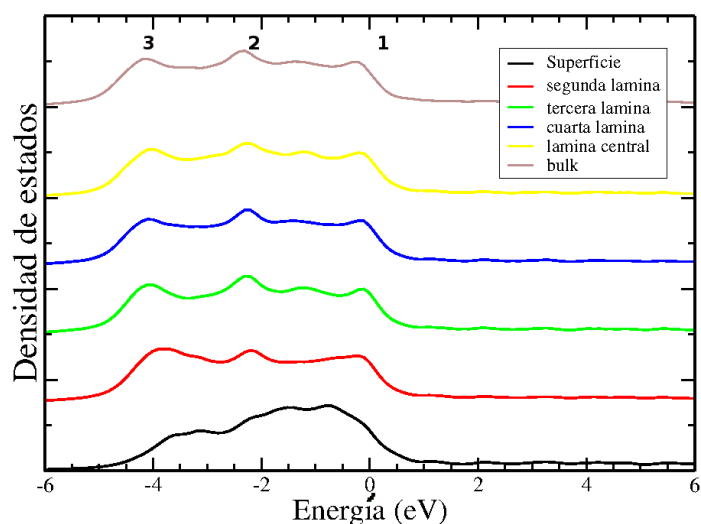


Figura 2.12: Densidad de estados de la superficie Pd(001). Se muestra el cambio de la DOS de las diferentes láminas de la superficie. En marrón se muestra la DOS del bulk.

En verde (figura 2.12), se muestra la tercera capa y en azul la cuarta capa de la celda primitiva vemos que ha aparecido el pico 3, y que la DOS ya es prácticamente la DOS del bulk. En amarillo se tiene la quinta capa o lámina central, acá la densidad de estados se presenta igual a la DOS del bulk (marrón). Este estudio nos comprueba que la celda primitiva que hemos usado para calcular la densidad de estados de la superficie Pd(001) en el centro está reproduciendo la densidad de estados del bulk.

También se ha trabajado la superficie Pd(111). La celda primitiva de esta superficie tiene 18 átomos (2 por cada capa), y el cálculo de la densidad de estados fue realizado con 144 puntos k. Se muestra en la figura de la izquierda 2.13 la superficie Pd(111). A la derecha la DOS de la superficie se muestra en azul, al igual que se vio en la DOS de la superficie 001, la

²En el desarrollo de este trabajo se utilizará esta palabra inglesa para referirse a la lámina que representa toda la estructura para calcular la DOS y que se repite tanto en el eje x como en el eje y .

mayoría de la DOS de la superficie es dada por el orbital d .

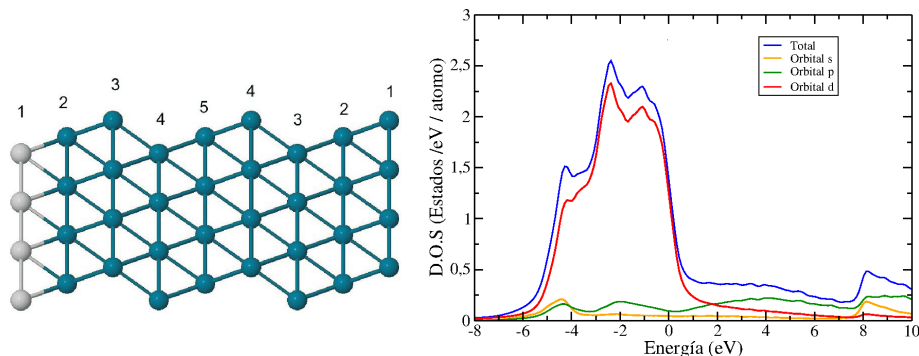


Figura 2.13: Izquierda: vista lateral de la superficie Pd(111), se muestran las láminas de la superficie. Derecha: en azul la DOS de la superficie 111, en rojo la DOS del estado d , en verde la DOS del estado p y en naranja la DOS del estado s .

En la gráfica 2.14 en rojo se muestra la DOS de la superficie, la densidad de estados del slab en negro y en azul la DOS del bulk. Vemos que al nivel de Fermi el valor de la DOS de la celda unidad total y de la superficie tiene el mismo valor, mientras que la DOS del bulk presenta más estados. Nuevamente la DOS total de la celda unidad (slab) presenta información tanto de la DOS del bulk, como de la DOS de la superficie.

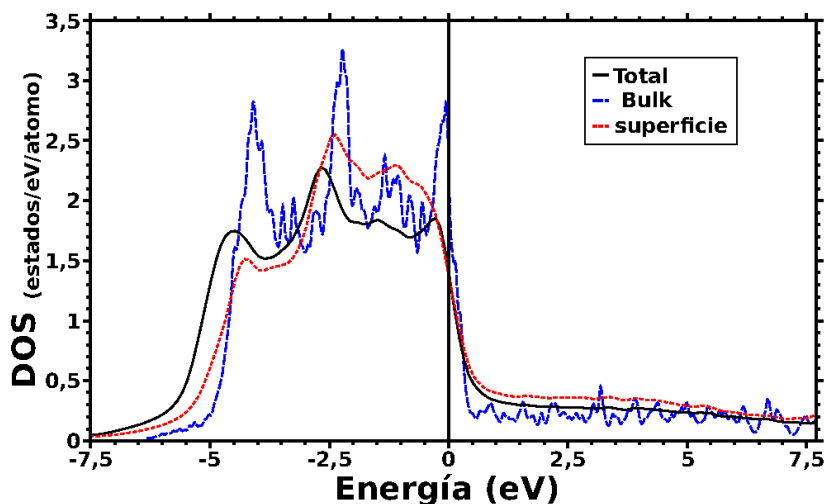


Figura 2.14: En negro la DOS total de la celda unidad, slab. En rojo la DOS de la superficie de Pd(111) y en azul la DOS del bulk.

Igual que para la superficie Pd(001) la DOS está calculada de tal manera que la lámina central de la celda unidad reconstituya la DOS del bulk, figura 2.15. En negro la DOS de

la superficie Pd(111), y se observa como la DOS va cambiando a medida que se entra en la celda unidad, hasta llegar a tener una DOS de bulk (violeta), lámina central.

Para que el estudio sea más completo y pensando en futuras aplicaciones al caso de transporte a través de contactos atómicos [66], hemos realizado puntas de Pd con crecimientos desde las superficies (001) y (111). Ambas estructuras fueron calculadas sin periodicidad y con un sólo punto k , es decir se trabajaron como si fueran moléculas, sin embargo las DOS de estas estructuras, luego de poner una pequeña parte imaginaria en las autoenergías, se obtienen finalmente como un continuo y no densidades de estados discretas como en las moléculas. Las DOS de las capas 2, 3, 4 y 5 fueron movidas en el eje y para tener una mejor compar:

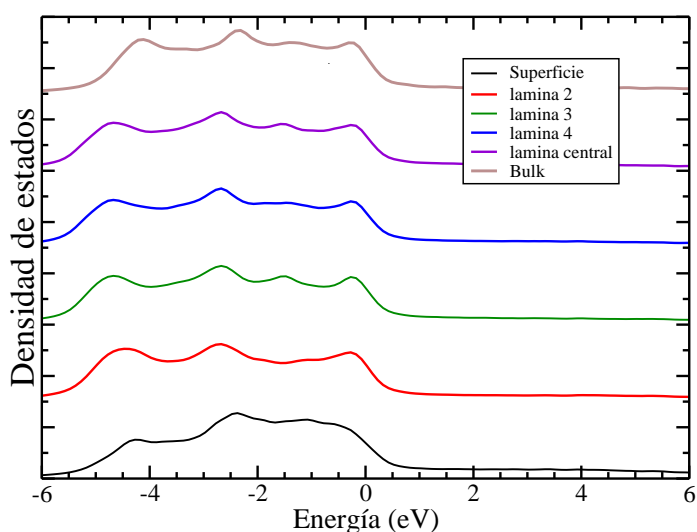


Figura 2.15: Densidad de estados de la superficie Pd(111). Se muestra el cambio de la DOS de las diferentes láminas de la superficie.

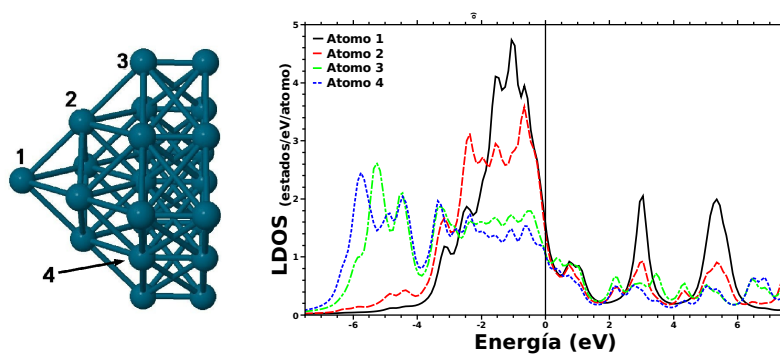


Figura 2.16: Izquierda: esquema de la punta (001). Derecha: en negro la DOS del átomo 1, en rojo, verde y azul la DOS para los átomos 2, 3 y 4.

En la figura 2.16 a la izquierda se muestra la punta con el corte (001), esta punta tiene 4 láminas y 23 átomos, el átomo que más interesa es el de la punta, ya que asumimos que puede ser el de mejor reactividad (más adelante se presenta el cálculo de reactividad de este sistema). A la derecha se presentan las DOS de cuatro de los átomos que son representativos de esta punta, ya que son los que creemos con mayor reactividad. Vemos que para cada uno de estos átomos las DOS son diferentes y esto no es de extrañar, ya que cada uno de los sitios tiene diferente cantidad de átomos alrededor y la coordinación geométrica diferente.

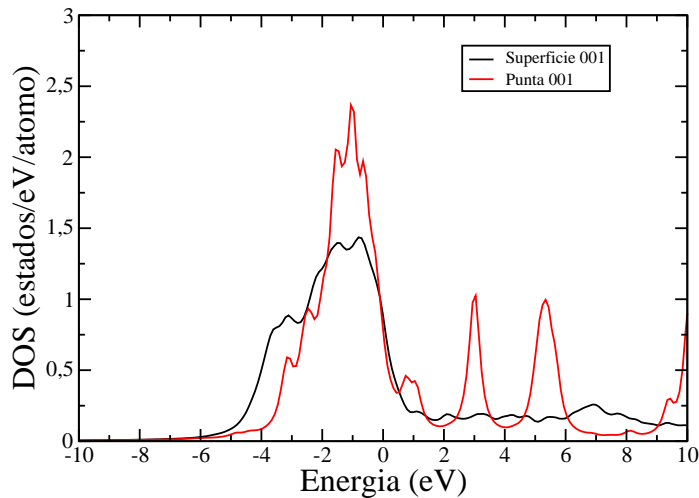


Figura 2.17: Densidad de estados de la punta Pd(001) comparada con la DOS de la superficie Pd(001)

En la figura 2.17 se presenta la DOS sobre el átomo terminal de la punta, superpuesta con la DOS de la superficie Pd(001). Se observa que la DOS de la superficie tiene más contribución de estados en el nivel de Fermi que la DOS de la punta, y la punta no tiene un comportamiento lineal como si lo tiene la superficie. En la punta la DOS al nivel de Fermi está cerca de un pozo y al moverse energéticamente se puede caer en este pozo teniendo entonces más estados que para la superficie. A su vez la DOS de la punta tiene más estructura en la zona central de la banda ocupada (≈ 2.6 eV). Por lo tanto, dado que las propiedades de transporte son muy sensibles al valor de la DOS, dependiendo de la geometría del contacto se obtienen diferentes curvas características de corriente-voltaje en nanodispositivos electrónicos. Con esta estructura se realizó el estudio de un sistema con dos puntas de Pd(001) y con un átomo de Pd en el centro [66].

La punta crecida por la cara (111) está constituida por 35 átomos y está representada en la figura 2.18 izquierda, allí se muestran cuatro átomos que consideramos pueden ser representativos por la simetría de esta estructura. En la parte derecha de la figura 2.18 se muestran las DOS de estos cuatro átomos. En negro se presenta la DOS del átomo 1, en rojo la DOS del átomo 2, en violeta la DOS del átomo 3 y en azul la DOS del átomo 4. Al igual que en la punta Pd(001) las densidades de estados de cada uno de los átomos son diferentes por la

geometría y la cantidad de vecinos que tiene cada uno.

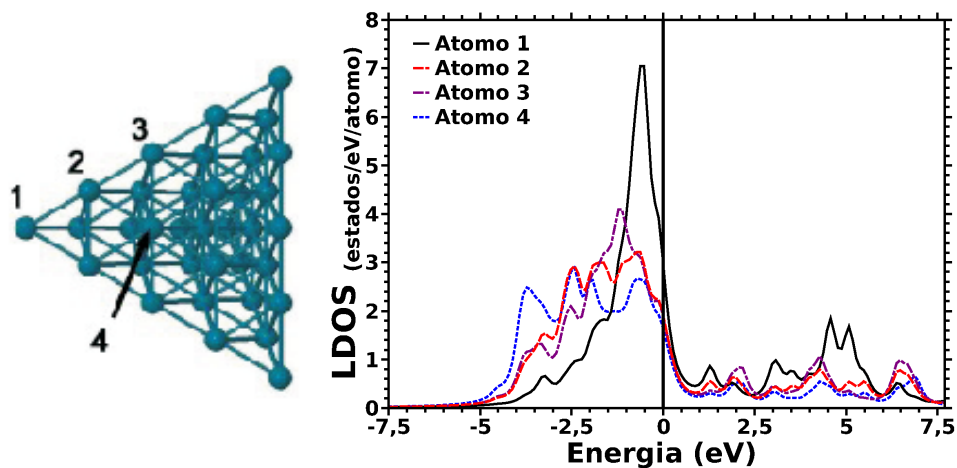


Figura 2.18: Izquierda: punta de paladio crecida en la dirección (111). Derecha: en negro, rojo, violeta y azul las DOS de los átomos 1, 2, 3 y 4, respectivamente.

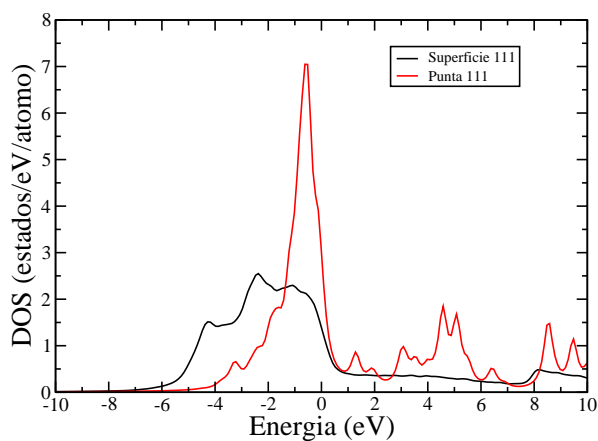


Figura 2.19: En negro se presenta la DOS de la superficie Pd(111) y en rojo la DOS del átomo 1 de la punta crecida en la misma dirección.

En la figura 2.19 se muestra la DOS de la punta crecida por la cara de Pd(111) con la DOS de la superficie Pd(111). Se observa que la DOS del átomo 1 de esta estructura tiene alrededor de -0.4 eV un pico muy alto. Esto se debe a la geometría de la punta, esta densidad de estados está dando prácticamente una DOS discreta, mientras que para la superficie se

tiene que los estados están situados en un rango mayor de energía. Para los otros átomos las densidades de estados no tienen picos tan localizados, estando la DOS de la parte llena más distribuida.

2.1.4. DOS del Oro

Propiedades del Au:

- Configuración electrónica: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
- Masa atómica: 196,966569 g/mol
- Parámetro de red: 4.08 Å (experimental)
- Estructura cristalina: fcc
- Cantidad de átomos en la celda unitaria: 1
- Radios de corte: d: $4.1a_0$ (10 electrones) s: $4.6a_0$ (1 electrones) p: $5.2a_0$ (0 electrones), donde a_0 es el radio de Bohr.

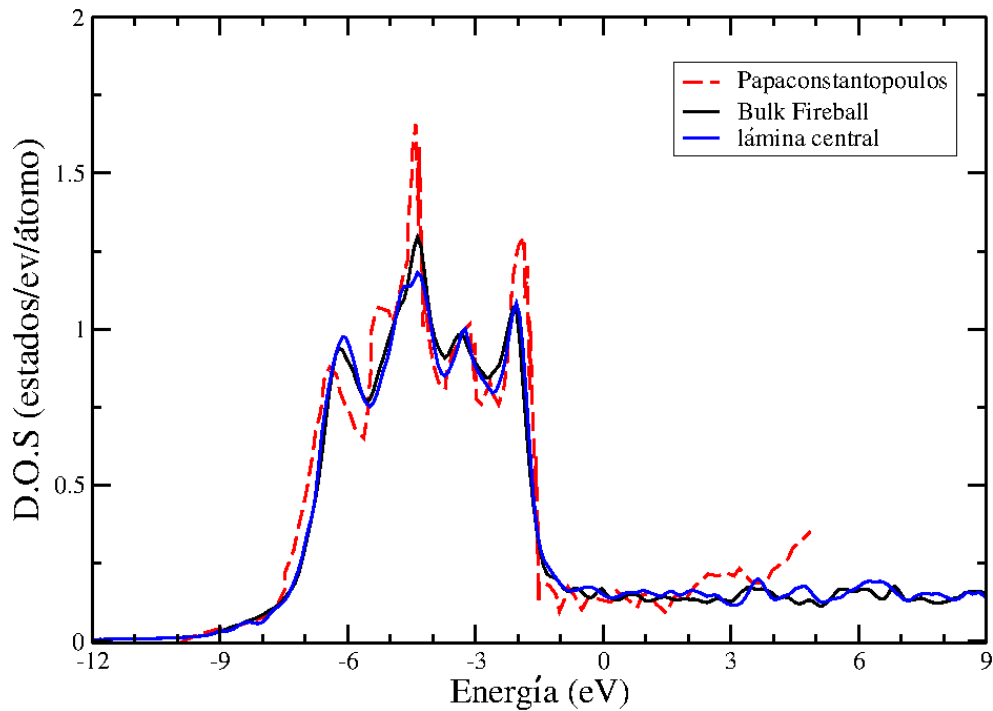


Figura 2.20: En negro la DOS de Au(111) calculada con FIREBALL, en rojo la DOS calculada por medio de tight-binding [61], en azul lámina central de la estructura que representa la superficie Au(111).

El oro es uno de los elementos de estudio más apreciable en diferentes partes de la ciencia. Su comportamiento a niveles macroscópicos es muy diferente que su comportamiento

en niveles nanoscópicos. Es por esto que cuando la nanotecnología hace su presencia, se aprovechan las propiedades del Au en problemas de catálisis y de conducción. Uno de los sistemas que se estudia actualmente es la adsorción de moléculas a superficies metálicas tales como Ag y Au mediante un átomo ligando que generalmente es el azufre. Teniendo en cuenta esto, y el estudio que nosotros realizamos de adsorción de S sobre Au(111), estudiaremos como primera parte las DOS del oro bulk y de la superficie Au(111).

Para el estudio del oro, hemos modelado la superficie Au(111) por medio de 9 capas de la misma manera que se hizo con la superficie de Pd(111) (figura 2.13, izquierda). En la figura 2.20 se comparan la DOS del bulk calculada con FIREBALL (negro) con la DOS calculada por medio de APW [61] (rojo) y la DOS de la lámina central de la estructura que representa la superficie Au(111) (azul), esta lámina debe tener como DOS la del bulk. Al nivel de Fermi el comportamiento de las tres gráficas es muy parecido, tendiendo a ser una densidad de estados plana. Alrededor de -2 eV, se tiene un pico que las tres DOS muestran, siendo las calculadas con FIREBALL de igual altitud. Otro pico se presenta en -3.5 eV, este pico muestra la misma cantidad de estados para los tres casos. En -4.5 eV, el pico se hace un poco más diferente en la altitud para los tres sistemas, siendo los calculados con FIREBALL los más parecidos entre sí. De -5 eV hacia el fondo de banda, observamos una diferencia en los picos existentes entre las DOS calculadas con FIREBALL y la calculada con APW. Sin embargo, se pone de manifiesto que el pico cercano al fondo de banda tiene más estados energéticos en las DOS calculadas por FIREBALL que en las calculadas por APW. Aunque se encontraron algunas diferencias entre las DOS, estas no son de gran importancia, podemos observar que en términos generales estas DOS son parecidas y mantienen un comportamiento similar.

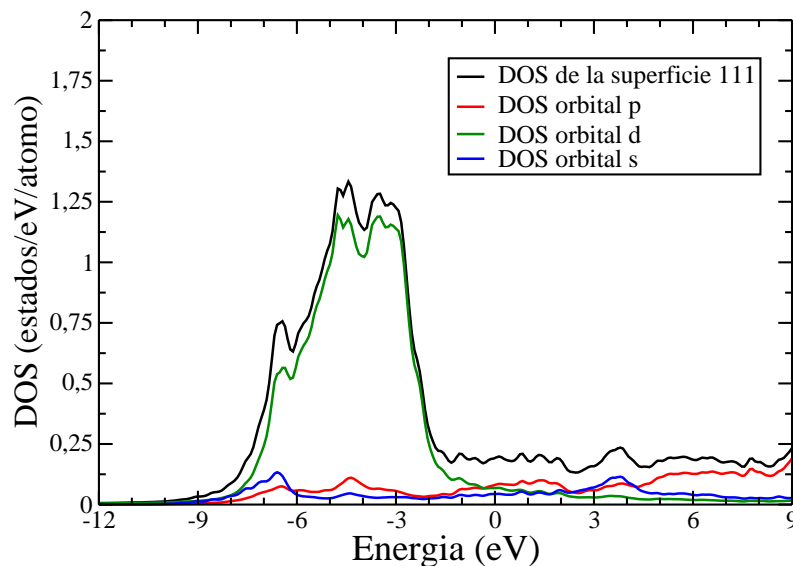


Figura 2.21: En negro la DOS calculada con FIREBALL para la superficie de Au(111), en verde, rojo y azul, las DOS de los orbitales d , p , y s .

En la gráfica 2.21 se muestra la DOS de la superficie de Au(111) (línea negra). La DOS de los orbitales d , p , y s también se muestra (verde, rojo y azul, respectivamente). Vemos que la mayoría de las DOS de la superficie está constituida por el orbital d . Sin embargo al nivel del Fermi, la DOS está repartida entre los tres orbitales de valencia, siendo el orbital s el de menor contribución.

En la figura 2.22 se muestra la manera como la DOS va cambiando a medida que las láminas se acercan al centro de la estructura. La celda unidad está compuesta por 9 láminas, las más externa o primera capa da cuenta de la DOS de la superficie (línea negra), la segunda, tercera y cuarta capa (líneas roja, verde y azul), son intermedios entre la superficie y el bulk (línea violeta). Las DOS de las capas 2, 3, 4 y 5 fueron movidas en el eje y para tener una mejor comparación. Se observa que desde la tercera capa, ya se obtiene una DOS muy parecida a la del bulk, sin embargo se trabajaron 9 capas para asegurar que en la mitad se tenga un comportamiento de bulk.

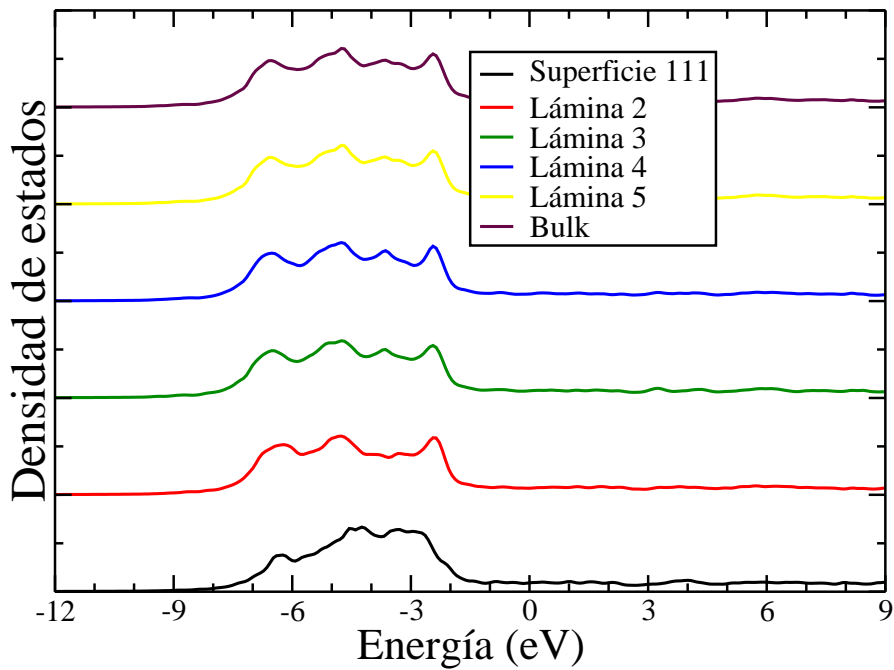


Figura 2.22: En negro la DOS calculada con FIREBALL para la superficie de Au(111), en verde, rojo y azul, la DOS de los orbitales d , p , y s . La DOS de las láminas 2, 3, 4, 5 y bulk has sido movidas en el eje para una mejor visualización.

2.2. Índices de reactividad: globales y locales.

Las densidades de estados estudiadas en la sección anterior, son el preámbulo a un conocimiento individual de agentes que conformarán un sistema de interacción entre ellos. En esta sección se propone analizar los índices de reactividad de alguna de las partes de los sistemas que serán de interés más adelante, como por ejemplo estructuras de contactos metálicos conectados por un átomo a través del cual pueda circular corriente eléctrica donde el agente a estudiar es la punta o superficie que forma el contacto. Otro problema a estudiar es la adsorción de átomos o moléculas sobre superficies, en este caso los agentes a estudiar son las superficies.

En el caso del transporte electrónico ya sea por medio de átomos o de moléculas los contactos se han caracterizado mediante las DOS de las superficies [67, 68, 69] en las que se puede adsorber el átomo o la molécula, o mediante la DOS de las puntas modeladas [70, 71, 72]. Experimentalmente se realizan estiramientos de materiales para obtener puntas para realizar conducción [41] (en el artículo de Selzer and Allara se muestran algunas de las técnicas [73]). Estas puntas pueden crecer en diferentes direcciones cristalógraficas según como sea la superficie. Teniendo en cuenta esto, para un análisis previo al estudio de conducción se propone realizar el cálculo de los índices de reactividad para los contactos.

Los índices de reactividad, como su nombre lo indica son magnitudes definidas para tener una idea *a priori* del comportamiento químico y de la reactividad de las superficies o moléculas en reacciones tales como la sustitución electrofílica, la selectividad molecular y en general predicen la evolución de una reacción química. Los primeros pasos de estos índices fueron hechos fuera de una teoría físico-matemática concreta, por ejemplo se enmarca, dentro de estos la regla de Hückel para anillos bencénicos la cual habla sobre los doble enlaces y la simetría de dichos anillos. Igualmente la regla de máxima valencia molecular, la cual dice que la reacción más estable es aquella que tenga una máxima valencia molecular. Sin embargo, con el desarrollo de la DFT muchos indicadores químicos han sido expresados de manera analítica.

En definitiva los índices que se definirán en la próxima sección y que nos darán una idea de la capacidad que tiene una molécula o superficie de dar o recibir electrones (es decir, de reaccionar químicamente) son: la dureza química η , la suavidad S , la función de Fukui f y el índice de electrofilicidad ω .

2.2.1. Definición de los índices de reactividad

Índices globales

De la teoría de la densidad funcional, se tiene que cualquier propiedad del sistema es una funcional del número de electrones N y del potencial externo v , de este modo la energía será descrita como $E = E(N, v)$. Derivando la energía con respecto a estas dos variables (N, v) se llega a las expresiones matemáticas para los índices de reactividad [22],

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v dN + \int \left[\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right]_N dv(\vec{r})d\vec{r} = \mu dN + \int \rho(\vec{r})dv(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.2)$$

2. Densidades de estados e índices de reactividad

donde $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v$ es el potencial químico, el cual mide la tendencia del sistema para ceder o aceptar electrones, y $\rho = \left[\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})}\right]_N$ es la densidad electrónica. A su vez, el potencial químico también es una funcional de N y v y en consecuencia podemos definir nuevas cantidades a partir de su diferencial.

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v dN + \int \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})}\right]_N dv(\vec{r})d\vec{r} = 2\eta dN + \int f(\vec{r})dv(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.3)$$

donde η y f están definidos como:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_v, \quad f(\vec{r}) = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})}\right]_N = \left[\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N}\right]_v. \quad (2.4)$$

η es la dureza química y mide la resistencia del sistema a cambiar la configuración electrónica, $f(\vec{r})$ es la función de Fukui y será explicada más adelante.

Si tenemos en cuenta la relación que existe entre el potencial químico μ , el número de electrones N y la densidad de estados de un sólido $g(\varepsilon)$

$$\int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon = N, \quad (2.5)$$

podemos definir la dureza η como:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v = \frac{1}{2\eta} = g(\varepsilon_f). \quad (2.6)$$

Habitualmente se define la cantidad $\frac{1}{2\eta}$ como la suavidad (o blandura) S , que como vemos, para un sólido es simplemente la densidad de estados evaluada en el nivel de Fermi

$$S = \frac{1}{2\eta} = g(\varepsilon_f). \quad (2.7)$$

Una suavidad alta da idea de una cantidad de estados electrónicos que pueden reaccionar con otra especie. De todos modos, la posible reacción también dependerá de la energía a la que se encuentren estos estados, es decir del potencial químico. Por esta razón, se suele definir un nuevo índice, llamado de electrofilicidad ω , que conjuga estas dos propiedades

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = S\mu^2. \quad (2.8)$$

Así, un buen electrófilo es aquel que tiene un alto índice de electrofilicidad.

Cuando se estudian sistemas discretos (como moléculas por ejemplo) y teniendo en cuenta que experimentalmente la curva de energía $E(N)$ sólo puede tener valores enteros de N , se recurre a la definición de μ y η (y consecuentemente a S y ω) a partir de la aproximación

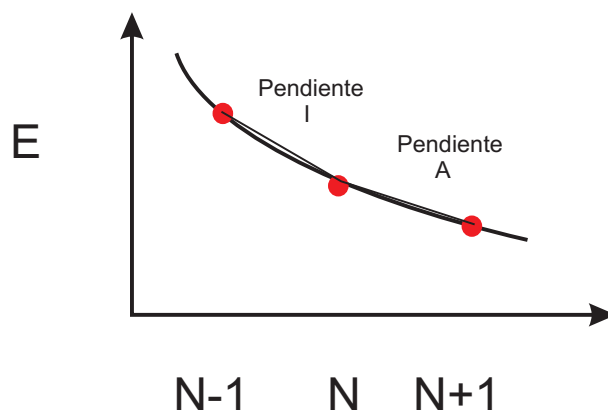


Figura 2.23: Energía de ionización (I) y la energía de afinidad (A) para el cálculo por medio de diferencias finitas.

de diferencias finitas de la curva de E vs N (figura 2.23). La pendiente entre $N-1$ y N y sus respectivas energías definen la energía de ionización I , y la pendiente entre N y $N+1$ la energía de afinidad A

$$-I = E(N-1) - E(N) \approx \epsilon_{HOMO} \quad -A = E(N+1) - E(N) \approx \epsilon_{LUMO}. \quad (2.9)$$

Definidas de este modo, tanto I como A son negativas y en una primera aproximación (más válida para cálculos Hartree-Fock que con la DFT [74]) se pueden asociar a las energías de HOMO y LUMO respectivamente. En consecuencia se tiene que:

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \approx -\frac{1}{2}(I+A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{HOMO} + \epsilon_{LUMO}) \quad (2.10)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \approx \frac{I-A}{2} \approx \frac{(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})}{2}. \quad (2.11)$$

Tanto dureza como suavidad fueron introducidas por Pearson [75, 76] para el estudio de la reactividad química, teniendo un aceptor de electrones (ácido) y un dador de electrones (base). Así se tienen dos principios de reactividad química, uno conocido como HSAB (*hard-soft, acid-base*), el cual dice que los ácidos duros (blandos) prefieren coordinarse con bases duras (blandas), llamando ácidos duros a los átomos o moléculas aceptores de electrones con carga positiva considerable y tamaño pequeño. El otro principio de reactividad es el principio de máxima dureza. Este principio afirma que los sistemas tienden a un equilibrio en el estado de máxima dureza definida por el primer principio [21].

Índices locales

Hasta acá hemos trabajado con índices de reactividad globales, que dan una idea de reactividad química del sistema como un todo. Sin embargo se pueden hacer estudios locales.

Para comenzar con esto tomemos la ecuación 2.2 para explicar la función de Fukui $f(\vec{r})$, la cual es local y está dada por:

$$f(\vec{r}) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(\vec{r})} \right]_N = \left[\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v. \quad (2.12)$$

Sin embargo, $\partial\rho(\vec{r})/\partial N$ es una función discontinua de N [77], supongamos que un sistema de N electrones pasa a tener $N + \delta$ electrones y que el único cambio en la estructura electrónica es la suma de una densidad ρ_δ . Bajo esta suposición de "frozen-core" se tiene que la densidad $\partial\rho/\partial N$ es justamente ρ_δ y entonces valen las siguientes aproximaciones [22]:

- Cuando se pasa de $N \rightarrow N + \delta$ (reactividad hacia un sitio nucleofílico)

$$f(\vec{r})^+ = \left[\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v^+ \cong \rho_{\text{LUMO}}(\vec{r}). \quad (2.13)$$

- Cuando se pasa de $N - \delta \rightarrow N$ (reactividad hacia un sitio electrofílico)

$$f(\vec{r})^- = \left[\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial N} \right]_v^- \cong \rho_{\text{HOMO}}(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Es decir que $f(\vec{r})^+$ y $f(\vec{r})^-$ están relacionados con las densidades electrónicas de los orbitales de frontera LUMO y HOMO y su distribución espacial se transforma en un mapa de contorno para tendencias de reactividad para moléculas o superficies.

También se define la función de Fukui para reactividad de radicales como un promedio de las anteriores:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left[f(\vec{r})^+ + f(\vec{r})^- \right] \cong \frac{1}{2} \left[\rho_{\text{LUMO}}(\vec{r}) + \rho_{\text{HOMO}}(\vec{r}) \right]. \quad (2.15)$$

Para valores mayores (menores) de la función de Fukui se tiene que el sitio en estudio es más reactivo (menos reactivo), y en este caso se habla de reacciones blandas (duras), es decir que $f(\vec{r})$ determina el sitio de selectividad en las reacciones químicas. La manera de explicar esto mediante el HOMO y el LUMO es cierto para sistemas moleculares. Para sólidos tanto la función de Fukui como la suavidad (y por lo tanto la dureza) depende de la densidad local.

$$\rho(\vec{r}) = \int_0^\mu g(\epsilon, \vec{r}) d\epsilon. \quad (2.16)$$

Haciendo uso de la expresión para la dureza 2.6, se llega a:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}) &= \left(\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v = \left(\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial\mu} \right)_v \left(\frac{\partial\mu}{\partial N} \right)_v \\ &= 2\eta g(\epsilon_f, \vec{r}) = \frac{g(\epsilon_f, \vec{r})}{S} = \frac{g(\epsilon_f, \vec{r})}{g(\epsilon_f)}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

2.2 Índices de reactividad: globales y locales.

En resumen se tiene que la suavidad local y global y la función de Fukui se pueden calcular mediante las densidades de estados:

$$s(\vec{r}) = g(\epsilon_f, \vec{r}), \quad S = g(\epsilon_f), \quad f(r) = \frac{g(\epsilon_f, \vec{r})}{g(\epsilon_f)} \Rightarrow s(\vec{r}) = Sf(\vec{r}). \quad (2.18)$$

A su vez, la electrofilicidad local se define mediante las funciones de Fukui:

$$\omega(\vec{r}) = \omega f(\vec{r}). \quad (2.19)$$

Este índice además de proporcionar la distribución de los estados en la frontera también da una idea del ordenamiento energético. De esta manera este índice da una mejor herramienta para comparar la actividad química en diferentes lugares del sistema.

En la siguiente figura se presenta un cuadro donde se resume los índices de reactividad desde la teoría de la DFT.

$$\left(\frac{\partial g(\epsilon_f, \vec{r})}{\partial v(\vec{r})} \right)_{\epsilon_f = \epsilon_f(\vec{r})}$$

2.2.2. Resultados para sistemas de Pd

Hemos realizado los cálculos correspondientes a los índices de reactividad globales y locales para las superficies Pd(111) y Pd(001), así como también las puntas crecidas en las direcciones (111) y (001) de este mismo elemento. Las DOS fueron mostradas en la sección 2.1. Para un mejor entendimiento de este estudio las DOS serán nuevamente mostradas, realizando un acercamiento en el nivel de Fermi que es la parte importante para la definición de la función de Fukui (ecuación 2.18), ya que está esta definida justamente en el nivel de Fermi de la densidad de estados.

En la figura 2.24 se muestra a la izquierda la superficie de Pd(111). En este caso estamos trabajando un sistema metálico, de tal manera que la función de Fukui depende de la DOS del sistema completo o total ³ (ecuación 2.18), la cual se muestra en la figura 2.24 (línea negra) y también depende de la densidad de estados de la superficie en estudio (línea roja punteada).

³ Siempre que se trate de la densidad de estados del sistema completo o total en esta sección se hace referencia a la DOS del slab normalizada por el número total de átomos en la celda primitiva.

2. Densidades de estados e índices de reactividad

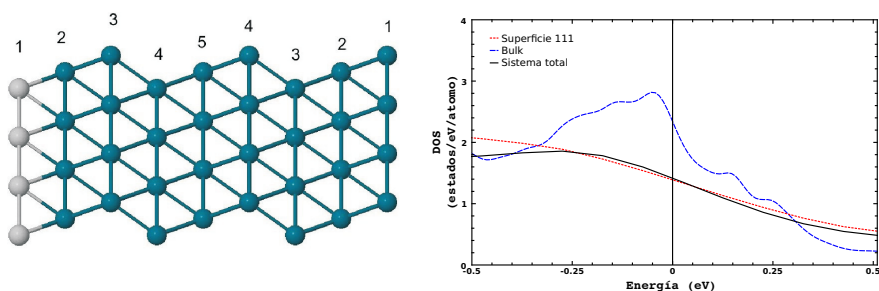


Figura 2.24: Izquierda: superficie de Pd(111) vista lateral. Derecha: densidad de estados del sistema completo normalizada por el número total de átomos en la celda primitiva (línea negra), densidad de estados de la superficie (111) (línea roja punteada) y en azul la densidad de estados del bulk.

Tabla 2.1: Índices de reactividad para la superficie Pd(111)

Índices globales			Índices locales			
η	S	ω	$f(\vec{r})$	$s(\vec{r})$	$\omega(\vec{r})$	
0.35	1.41	77.92	Superficie (111)	0.54	0.77	79.40

En la tabla 2.1 se muestran los índices de reactividad para la superficie de Pd(111). Se obtuvo un sólo conjunto de valores para los índices de reactividad locales, ya que los átomos de la superficie son todos equivalentes.

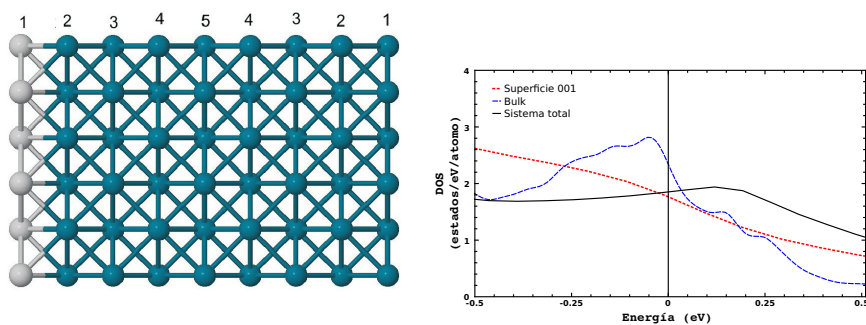


Figura 2.25: Izquierda: superficie de Pd(001) vista lateral. Derecha: densidad de estados del sistema completo (línea negra), densidad de estados de la superficie (001) (línea roja punteada) y en azul la densidad de estados del bulk.

En la figura 2.25 se muestra en la izquierda la superficie de Pd(001). A la derecha una ampliación al nivel de Fermi de las IDOS la línea negra es la densidad de estados de todo el sistema y la línea roja es la densidad de estados de la superficie Pd(001). Se observa la diferencia entre la DOS del sistema total y la DOS de la superficie siendo que al nivel de Fermi tiene prácticamente el mismo valor.

2.2 Índices de reactividad: globales y locales.

Tabla 2.2: Índices de reactividad para la superficie Pd(001)

Índices globales			Índices locales		
η	S	ω	$f(\vec{r})$	$s(\vec{r})$	$\omega(\vec{r})$
0.27	1.82	114.69	1.03	1.87	117.73

En la tabla 2.2 se muestran los índices de reactividad para la superficie de Pd(001). Se obtuvieron un sólo conjunto de valores para los índices de reactividad locales, ya que los átomos de la superficie son todos equivalentes.

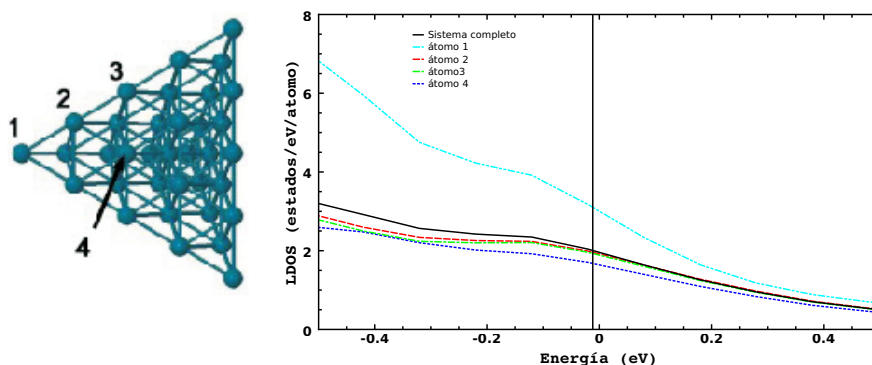


Figura 2.26: Izquierda: punta crecida por la cara de Pd(111). Derecha: densidad de estados del sistema completo normalizado por la cantidad de átomos que hay en la celda primitiva (línea negra), Se muestran las densidades de estado de los átomos 1, 2, 3 y 4.

La figura 2.26 a la izquierda muestra la punta crecida en la dirección (111). A la derecha se presentan una ampliación al nivel de Fermi para las densidades de estados de los átomos 1, 2, 3 y 4. La línea negra es la densidad de estados de todo el sistema. Se ve que el sitio 1 posee más estados al nivel de Fermi que los otros sitios demostrando que es el sitio más reactivo.

Tabla 2.3: Índices de reactividad para la punta de paladio crecida en la dirección (111)

Índices globales			Índices locales			
η	S	ω	$f(\vec{r})$	$s(\vec{r})$	$\omega(\vec{r})$	
0.26	1.96	103.77	átomo 1	1.53	3.00	159.23
			átomo 2	0.98	1.92	101.66
			átomo 3	0.96	1.89	100.06
			átomo 4	0.84	1.64	86.98

En la tabla 2.3 se observa que el sitio 1 tiene el valor mayor de la función de Fukui local $f(r)$, entonces se puede decir que este es el átomo más reactivo es el átomo 1. Los átomos 2 y 3 presentan un cambio mínimo en la función de Fukui y el átomo 4 es el sitio menos favorable para una ligadura con otro elemento. Las pequeñas diferencias entre el átomo 2 y el

átomo 3 pueden deberse a que estos dos átomos se encuentran en el vértice de la pirámide que simula la punta, teniendo la misma cantidad de primeros vecinos pero con geometrías iguales.

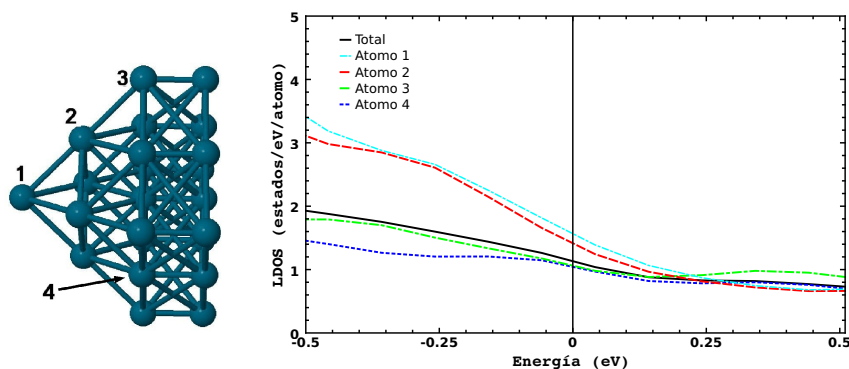


Figura 2.27: Izquierda: punta crecida por la cara de Pd(001). Derecha: ampliación al nivel de Fermi. Densidad de estados del sistema completo (línea negra), Se muestran las densidades de estados de los átomos 1, 2, 3 y 4.

La figura 2.27 muestra a la izquierda la punta crecida en la dirección 001. A la derecha se presentan las densidades de estados en ampliación al nivel de Fermi para las IDOS de los átomos 1, 2, 3 y 4. La línea negra es la densidad de estados de todo el sistema. Los sitios 1 y 2 presentan estados al nivel de Fermi, por esto podemos deducir que estos sitios son más reactivos.

Tabla 2.4: Índices de reactividad para la punta de paladio crecida en la dirección (001)

η	Índices globales			Índices locales		
	S	ω		$f(\vec{r})$	$s(\vec{r})$	$\omega(\vec{r})$
0.44	1.13	52.98	átomo 1	1.38	1.57	73.36
			átomo 2	1.25	1.42	66.29
			átomo 3	0.94	1.06	49.71
			átomo 4	0.92	1.04	48.82

Para la punta (001) (tabla 2.4) el átomo con el mayor valor para la función de Fukui local $f(r)$ es el átomo 1, mientras que los átomos 3 y 4 son prácticamente equivalentes. Es por esto que en este sistema es de esperar que un adsorbato sea localizado en el átomo 1.

Finalmente, tanto la función de Fukui como la electrofilicidad local muestran que los átomos terminales de las puntas son los sitios más reactivos. A su vez la superficie (001) es más reactiva que la superficie (111). Siguiendo las electrofilicidades máximas se comprueba que las reactividades siguen el siguiente orden:

$$\text{punta (111)} \rightarrow \text{punta (001)} \rightarrow \text{superficie (001)} \rightarrow \text{superficie(111)}$$

Tenemos que la punta crecida en la dirección (111) se ha realizado con 35 átomos, mientras que la punta crecida en la dirección (001) se realizó con 23 átomos. Sin embargo, la cantidad de primeros vecinos que tienen es diferente, la punta (111) es menos compacta con 3 primeros vecinos que la punta (001) con 4 primeros vecinos. Teniendo en cuenta esto vemos que los entornos menos compactos son más reactivos en este tipo de sistemas. Es de esperar que la reactividad sea de tipo nucleofílica dado que el Pd es un sistema de capa cerrada.

2.2.3. Resultados para el Au.

Uno de los estudios que se realizó durante este trabajo fue la adsorción de azufre sobre Au(111), por lo tanto realizamos el estudio de reactividad de dicha superficie.

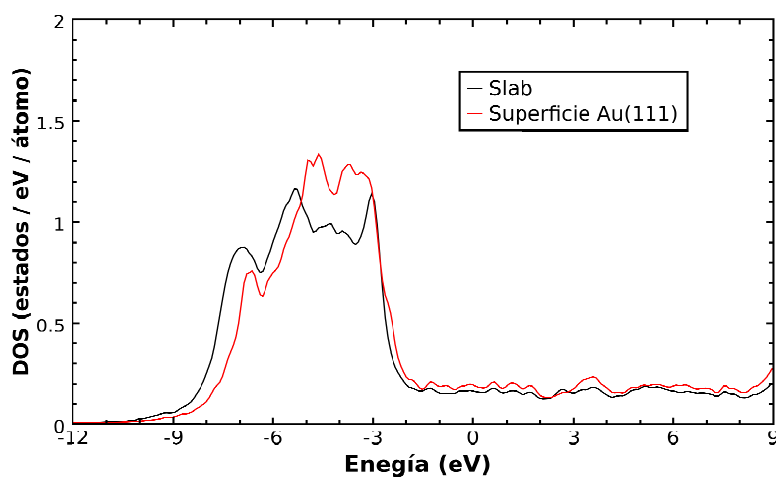


Figura 2.28: Densidad de estados de la superficie Au(111) y densidad de estados total del sistema.

En la figura 2.28 se muestra la densidad de estados de la superficie Au(111) donde todos los átomos de la superficie son equivalentes, y la densidad de estados total del sistema, slab. De estas dos magnitudes dependen los índices de reactividad. Se observa en las DOS en ambos casos que al nivel de Fermi se tiene una densidad de estados casi plana de esta manera al moverse en energía el cambio es mínimo, en la tabla 2.5 se muestran los índices de reactividad de la superficie Au(111).

Tabla 2.5: Índices de reactividad para la superficie Au(111)

Índices globales			Índices locales			
η	S	ω	$f(\vec{r})$	$s(\vec{r})$	$\omega(\vec{r})$	
0.50	1.00	8.65	Superficie (111)	1.22	1.23	10.56

Con estos valores dados para la superficie (tabla 2.5) vemos que con respecto a la superfi-

2. Densidades de estados e índices de reactividad

cie de Pd(111) el valor de la función de Fukui es mayor para el Au que para el Pd ($f(\vec{r})=0.54$) casi el doble, lo cual quiere decir que la superficie de Au en estudio es más reactiva que la de Pd.

Capítulo 3

Adsorción de azufre sobre oro

La nanotecnología que en las últimas décadas ha llamado la atención de la comunidad científica, abre nuevas perspectivas en el desarrollo teórico y experimental de diferentes sistemas en todas las áreas de las ciencias. Entre éstas, el estudio de adsorción de moléculas o átomos sobre diferentes superficies metálicas y semiconductoras tiene una gran acogida. El estudio se extiende a superficies crecidas en diferentes direcciones cristalográficas y con una gran variedad de adsorbatos. En esta clase de sistemas la adsorción de tioles sobre superficies de oro ha sido muy estudiada, tanto en la superficie Au(001) como en la superficie Au(111). Esta última superficie ha sido la predilecta para una gran cantidad de estudios. Los tioles se unen al oro mediante un átomo de azufre y para el entendimiento de estos sistemas y como primer paso estudiamos la adsorción de azufre sobre Au(111).

Sin embargo, el oro ha sido utilizado en muchos otros campos de la ciencia. En catálisis, por ejemplo se tiene que el oro utilizado como nano partículas cambia su potencial adquiriendo de este modo interesantes propiedades catalíticas. Utilizando el oro como base se estudian diferentes sistemas: oxidación catalítica de hidrocarburos [78, 79, 80, 81], formación de H_2O_2 usando arreglos de Au-Pd [82, 83], producción de H_2 desde oxidación de metanol [84, 85] e hidrogenación de aldehidos [86, 87]. El oro también es utilizado por ejemplo en dispositivos bioinspirados [88] y electrónica molecular [14, 89, 90, 91, 92, 93], entre otros. Un ejemplo del uso de sistemas donde el Au es el actor principal son los dispositivos para conocer la cantidad de azufre que presenta un gas, ya que el azufre es un veneno y teniendo la ventaja de que este se adsorbe naturalmente sobre el oro, se mide la resistividad eléctrica del sistema la cual varía según la cantidad de azufre presente [94, 95].

De esta manera la adsorción de S sobre Au es un área de investigación activa y una gran variedad de estructuras superficiales de S y propiedades de adsorción son reportados [96, 29, 32, 97, 33, 30], dependiendo de la cara cristalina de la superficie como así también de la cobertura de azufre y la temperatura del sistema.

3.1. Estudios previos de adsorción S/Au(111) para diferentes recubrimientos

En la figura 3.1 se muestran las dos primeras capas de la superficie Au(111), los átomos de oro se muestran de color amarillo y los de azufre en color morado, esta geometría hace

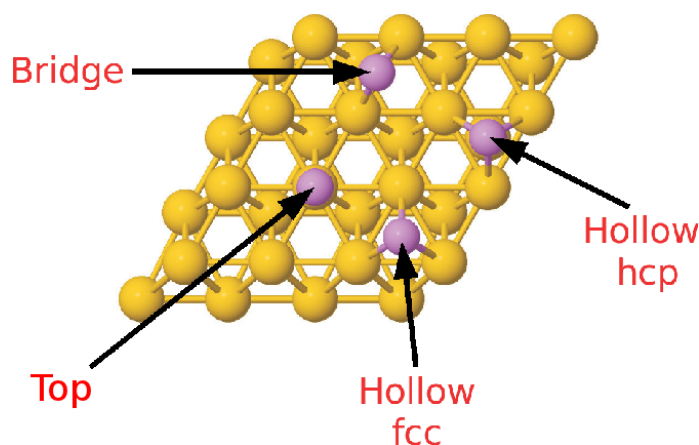


Figura 3.1: Diferentes sitios de adsorción del azufre sobre el Au(111).

que la superficie de Au(111), presente diferentes sitios de adsorción. Cuando un átomo de azufre se coloca sobre un átomo de oro de la primera capa se dice que está en posición top. Si un átomo de S se coloca en el medio de dos átomos de Au de la primera capa, la posición se llama hollow. Si el S se coloca en el medio de un triángulo formado por la primera capa de oro, pero debajo hay un átomo de oro de la segunda capa, esta posición se llama hollow-hcp (hcp), en cambio si debajo del átomo de azufre no hay átomo de oro de la segunda capa, la posición se llama hollow-fcc (fcc).

En la actualidad los estudios de adsorción de S sobre Au(111) tanto experimental como teóricos son variados. Para hacer un resumen de estos trabajos se presenta la tabla 3.1, en la cual se muestra la referencia del trabajo entre corchetes cuadrados ([]), en caso de ser un estudio teórico se da el tamaño de la celda [c(nxm)] y las energías de las configuraciones más estables (E_{fcc} , E_{hcp} , E_{top} , E_{bridge} , energía en sitios fcc, hcp, top y bridge, correspondientemente).

En la tabla 3.1 se puede observar que los estudios teóricos son calculados a temperaturas de 0 K, esto hace que las configuraciones sean restringidas, ya que la temperatura diferente de cero lo que en realidad hace es variar la energía cinética de los átomos y de esta manera ayudar a encontrar configuraciones distintas las cuales pueden ser mínimos locales en energía. A cubrimientos menores de $\Theta \lesssim 1/3$ ML la adsorción es dominada por átomos solos de azufre que interactúan con la superficie de Au. El sitio de adsorción preferido es el fcc-hollow [30, 35] sin embargo, para temperaturas mayores de $T = 550$ K se espera migración de los átomos de S a otros sitios [33]. Una cobertura especial es la de 0.28 ML donde se han registrado estructuras llamadas (5×5) [30] donde los átomos de azufre se organizan formando dominios de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y estos dominios forman una malla (5×5) .

Los estudios experimentales con cubrimiento de $\Theta = 1/3$ ML proponen la configuración de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ tanto en estudios electroquímicos [32], como de electroadsorción [29]. Otros estudios [30, 33], reportan la presencia de la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ mediante estudios de difracción electrónica de baja energía (LEED). En estudios en los que se usa el microscopio de tunelamiento (STM) las fases $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y (5×5) no observan, una posible causa de

3.1 Estudios previos de adsorción S/Au(111) para diferentes recubrimientos

Tabla 3.1: Estudios anteriores de adsorción de azufre sobre Au(111).

T(K) θ	0,05 y 0,1	1/4	1/3	1/2	2/3	1
0		[36] c(2x2) 4 láminas Au. $E_{fcc} < E_{hcp}$.		[35] c(2x2) 4 láminas Au. $E_{fcc} < E_{hcp}$, dimerizado		[35] c(1x1) 4 láminas Au. E_{Top} estable, dimerizado
100			[35] $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$			[35] Aparecen S_n (n=2,3,8) mientras aumenta Θ . Llegando a un recubrimiento máximo.
300	[32, 31] Reconstrucción del Au al 4%.		[35] $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ con existencia de S_2 . [30] A coberturas menores que $\Theta = 1/3$ (0.25ML) aparece una estructura compleja (5x5)	[31] Fase compleja 2D (Au-S) no planar	[31] Saturación comienzo de fase compleja no planar. [35] presencia de S hollow y S_n .	[35] Presencia de sitios hollow S.
420	[32, 33] Mantiene reconstrucción de la superficie de Au (0.05). Reconstrucción del oro al 4% (0.1).		[32, 96, 33, 29, 31, 30] Configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$	[96] Coexistencia de S_8 y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ [29] Coexistencia de S_8 , S_3 y $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$. [31] Presencia de S_8 [32] Saturación	[31] Capa completa de S	
450					[32] fase compleja 2D (Au-S).	[32] Capa de azufre [30] Se muestra la fase compleja estable por días.

esto es la movilidad que los átomos de azufre pueden tener sin llegar a ser esto evidencia total de ésta movilidad superficial.

Para la cobertura $\Theta = 1/2$ ML el estudio teórico de Rodriguez *et. al.* [35] (T = 0 K) presenta dimerización del S. Por otro lado, estudios experimentales para los 300 K [31] pre-

sentan una fase que llaman compleja, en la cual se tiene AuS. A 420 K se reporta desorción de azufre del 20% y coexistencia de las fases $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ y S_8 [96, 29].

En distintos estudios se tiene que a temperaturas muy altas, la adsorción de S sobre Au no es estable. Experimentalmente se tiene que la fase (5×5) se pierde al calentar la muestra pero al enfriar nuevamente la fase vuelve a reconstruirse, mostrando de esta manera que esta fase puede llegar a ser la del mínimo de energía. Sin embargo, esto no sucede con la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$, la cual no se vuelve a obtener después de un calentamiento de la muestra [30], lo cual puede evidenciar que esta fase es un mínimo local y no un mínimo total de energía.

Los resultados resumidos en la tabla 3.1 permiten bosquejar un diagrama de fases T vs Θ como el que se muestra en la figura 3.2

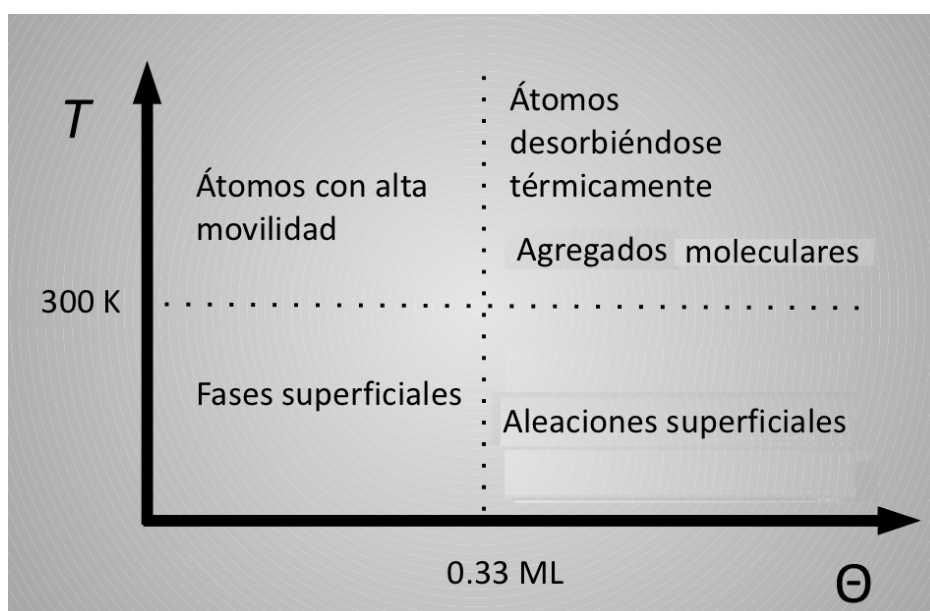


Figura 3.2: Diagrama de fase T vs Θ realizado con los trabajos recopilados.

3.1.1. Detalles de cálculo

Para este trabajo de tesis, se ha estudiado la adsorción de S sobre superficies de Au(111). Se han explorado las coberturas de $\Theta = 1/3$ ML y $\Theta = 1/2$ ML a diferentes temperaturas. Para $\Theta = 1/2$ ML se han estudiado dos celdas unidad de diferente tamaño para ver los posibles comportamientos de los azufres. En las dos siguientes secciones se desarrollan estas dos coberturas. En la sección 2.1.4 se ha mostrado el estudio de la DOS de la superficie Au(111) y en la sección 2.2.3 un estudio sobre la reactividad de dicha superficie.

Se ha utilizado el programa FIREBALL eligiendo la contribución de correlación e intercambio con la aproximación LDA. Los radios de corte para los orbitales de valencia para el

3.2 Cobertura de $\Theta = 1/3$ ML sobre superficies Au(111).

azufre son: $r_s = 4,3a_0$, $r_p = 4,7a_0$ y para el oro: $r_d = 4,1a_0$, $r_s = 4,6a_0$, $r_p = 5,2a_0$ donde a_0 es el radio de Bohr.

Para simular la superficie de oro se ha buscado el parámetro de red más estable (figura 3.3) cuyo valor calculado con el programa FIREBALL es de 4.18 \AA un 2.5% mayor que el valor experimental (4.08 \AA). Sin embargo este resultado es similar al reportado en otros estudios teóricos.

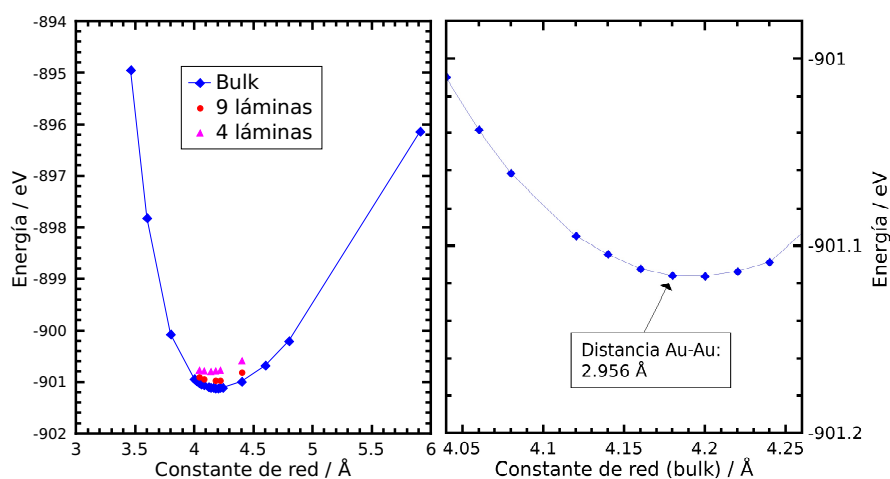


Figura 3.3: Izquierda: curva de energía vs parámetro de red. Derecha: zoom de la curva de bulk donde se encuentra el parámetro de red más estable energéticamente.

En la figura 3.3 se muestra a la izquierda en azul la curva de energía del bulk calculada cambiando la constante de red, de esta manera se determino el mejor parámetro de red. Teniendo en cuenta que el trabajo que se realiza es sobre una superficie Au(111) también hemos realizado la curva de constante de red de un slab con 9 láminas (círculos rojos) y un slab de 4 láminas (triángulos magenta). En los tres casos se muestra un cambio en la energía total, siendo el mínimo el del bulk y luego el del slab con 9 láminas. El mínimo de energía en los tres casos se tiene para un parámetro de red de 4.18 \AA . Para una mejor visualización de la curva de energía de bulk, en la figura 3.3 a la derecha se realiza un zoom alrededor del valor más estable.

3.2. Cobertura de $\Theta = 1/3$ ML sobre superficies Au(111).

Comenzamos el estudio del sistema con la cobertura $\Theta = 1/3$ ML. En esta cobertura según los estudios previos (ver tabla 3.1) el sitio preferido es el hollow fcc. En ambientes electroquímicos las imágenes del microscopio de túnel (STM) muestran una capa de azufre en posiciones $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [96, 29]. Sin embargo en experimentos en fase gaseosa muestran que esta fase es inestable para la toma de las imágenes por difracción de electrones a baja energía (LEED) [30, 33].

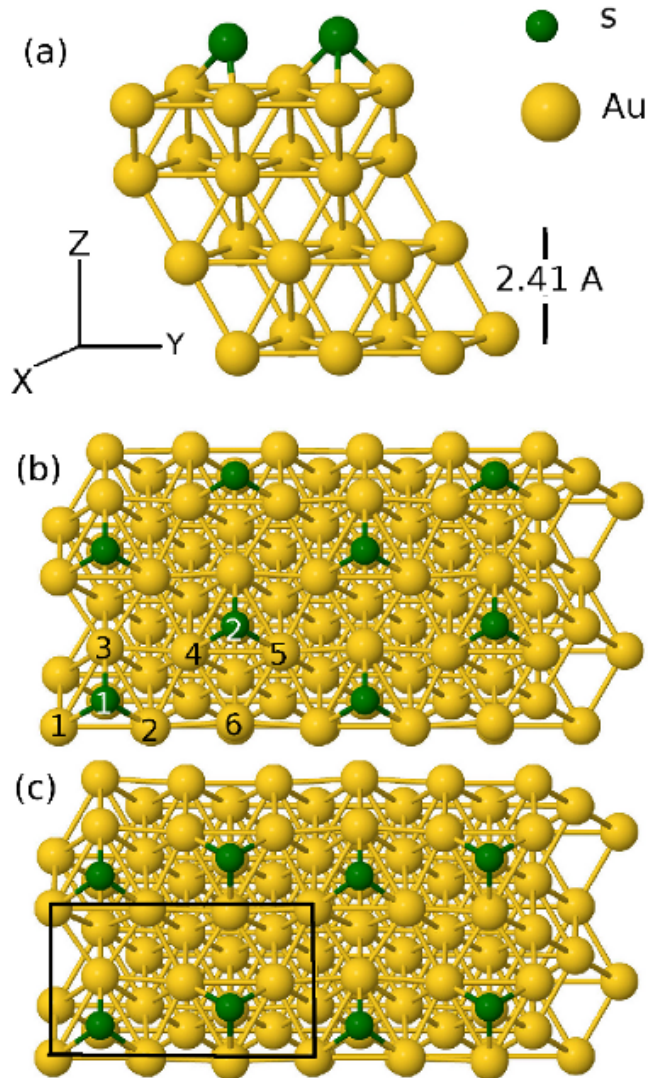


Figura 3.4: (a) Celda primitiva utilizada para simular una cobertura de $\Theta = 1/3$ ML. La celda es replicada en las direcciones x , y y z . En esta última se hizo un espacio equivalente a 83 láminas para evitar interacciones de las superficies en esta dirección. (b) y (c) vista de arriba de los arreglos $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y de la fase casi-lineal, respectivamente. Los sitios fcc (hcp) son identificados en el centro de los triángulos de los átomos Au1-Au2-Au3 (Au4-Au5-Au6). Estas geometrías fueron optimizadas a $T = 0$ K.

Para esta cobertura hemos utilizado una celda primitiva constituida por cuatro capas, cada una con seis átomos de oro, y para simular la cobertura de $\Theta = 1/3$ ML colocamos dos átomos de azufre sobre la superficie, (figura 3.4), sin privilegiar sitio alguno. Esta celda ha sido replicada en el plano superficial $x - y$. En la dirección z el vacío se simula dando un vector

de traslación de 200 Å lo cual equivale a ~ 83 capas. Este vacío evita la interacción de las celdas que son trasladadas en la dirección z .

Para tener un buen cálculo de la energía realizamos una convergencia en parámetros como puntos- \mathbf{k} , número de iteraciones, tolerancias en energía y fuerzas, y de esta manera estimamos un error numérico para la energía total de celda unidad de $\lesssim 10$ meV.

La estrategia de cálculo tiene tres pasos: (i) primero, buscamos diferentes configuraciones a temperaturas dadas (800 K, 500 K, 300 K, 150 K y 1K). El cálculo electrónico es complementado con la dinámica molecular. Esto es, al inicio las velocidades de los átomos son dadas aleatoriamente siguiendo la distribución de Maxwell-Boltzman, entonces los átomos se mueven de acuerdo a las fuerzas LDA y las velocidades son reescaladas de manera tal que se mantiene la energía cinética constante. El paso de tiempo de simulación que se ha tomado es de 0,2 fs con un máximo de 16000 pasos. La tolerancia para la convergencia fue de 10^{-4} eV/atom para la energía total y de 10^{-2} eV/Å para las fuerzas. En todo los casos la capa más interna (cuarta) de oro esta fija y las otras tres se dejan libres para que se muevan y optimicen con la energía. Esta técnica ha sido utilizada en sistemas similares en los cuales se muestran fluctuaciones entre dos fases superficiales [98, 99, 100]. (ii) Segundo, las configuraciones finales que se obtienen con la menor temperatura son recalculadas a $T = 0$ K llevando a una minimización de la enenergía. (iii) Finalmente, para comprobar los resultados se calcula el cluster usado en la configuración final de la celda unidad haciendo uso del programa GAUSSIAN03 [7]. De esta manera se cambiaron las bases atómicas y se realizó el cálculo con dos aproximaciones diferentes para la funcional de correlación e intercambio.

3.2.1. Cálculos a $T \neq 0$ K

En esta sección se han tomado temperaturas finitas buscando de esta manera diferentes configuraciones geométricas 800 K, 500 K, 300 K, 150 K y 1 K. Tanto el tiempo utilizado (3200 fs) como las temperaturas escogidas no pretenden simular un enfriamiento experimental. Lo importante de esta selección de temperaturas es facilitar al sistema movimiento para tener fases que pueden corresponder a mínimos locales de energía potencial que no necesariamente son los predichos por los cálculos realizados a 0 K.

La primer temperatura fija es de 800 K. En la figura 3.5 donde se muestran las fases superficiales de la cobertura a las temperaturas trabajadas, se observa que los átomos de azufre muestran una gran movilidad (líneas rojas en la figura), es decir que migran a diferentes sitios de la celda unidad. En la última configuración estudiada (cruces negras en la figura 3.5 a)), los átomos de S se ubican cerca de una configuración ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) en sitios hcp, sin embargo los átomos de Au también se han movido en las tres direcciones. En la tabla 3.2 se puede observar el movimiento de los átomos en la dirección z con respecto a la posición cristalina, este movimiento es causado por las altas temperaturas. Es importante aclarar que con esta temperatura ya se ha pasado el punto de fusión del S (717.8 K). Para 800 K y coberturas mayores a 1/3 ML, experimentalmente se comienza a tener desorción térmica [35]. Lo que se busca con esta temperatura es promover el desorden en la muestra y con esto no preferenciar ningún sitio para las simulaciones con temperaturas más bajas.

Con la configuración final obtenida en el cálculo de 800 K, se comienza un nuevo cálculo de 500 K. En esta temperatura observamos (figura 3.5 b)) que aún se mantiene una importante movilidad del azufre (líneas rojas en la figura). Cada uno de los átomos sigue una trayectoria particular, y se observan saltos de sitios fcc a sitios hcp y viceversa. La configuración final

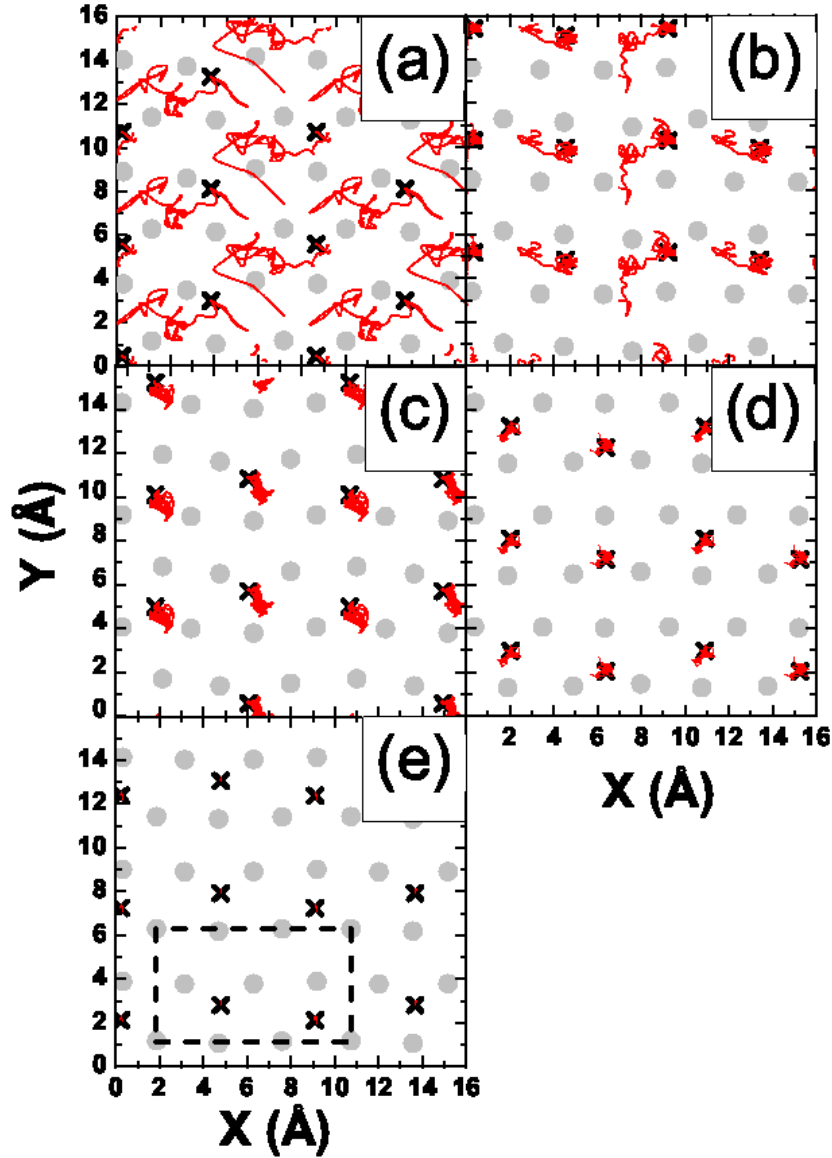


Figura 3.5: Fases superficiales (a) $T = 800$ K, (b) $T = 500$ K, (c) $T = 300$ K, (d) $T = 150$ K, (e) $T = 1$ K. El rectángulo en (e) muestra la celda unidad $3 \times \sqrt{3}$. Las líneas rojas muestran las posiciones sucesivas de los S para cada uno de los pasos de simulación. Las cruces negras indican la posición final de los átomos de azufre. Los puntos grises son la posición final de los átomos de la capa superficial.

3.2 Cobertura de $\Theta = 1/3$ ML sobre superficies Au(111).

dada, muestra que los dos átomos de azufre se acomodan en posiciones diferentes, uno en un sitio hcp y el otro en un sitio fcc, a esta nueva configuración la llamamos cuasi-lineal.

La siguiente temperatura a estudiar es la de 300 K en la cual de nuevo como se hizo anteriormente tomamos la última configuración de 500 K para iniciar el cálculo a 300 K. En esta simulación tenemos que los átomos de azufre no saltan de sitios hcp a sitios fcc (fig. 3.5 c), líneas rojas), sin embargo, muestran de 5 a 8 oscilaciones entre sitios bridge a sitios hollow sin salirse del triángulo inicial. Cuando el átomo de S está en un sitio bridge, se puede ver que tiene coordinación cuatro, lo cual es el paso previo para pasar a un triángulo no equivalente (de fcc a hcp, o viceversa). Teniendo en cuenta que los átomos ya no pasan de un triángulo a otro, podemos concluir que existe una barrera energética de activación cercana a los 25-30 meV ($\gtrsim 300$ K).

Tabla 3.2: Diferencias entre las posiciones cristalinas y las relajadas (final) de los átomos superficiales del Au. Los valores están dados en Å. Como referencia, la distancia entre planos de la superficie Au(111) es 2.41 Å.

	Δz		Δz			
	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4	Au 5	Au 6
800 K	0.31	0.25	0.71	0.08	0.15	-0.13
500 K	0.12	-0.14	-0.21	0.05	0.28	-0.06
300 K	-0.38	0.07	-0.51	0.14	-0.54	0.55
150 K	-0.10	0.11	-0.15	-0.02	-0.03	0.23
1 K	-0.04	0.06	-0.07	-0.01	0.11	-0.08
0 K						
casi-lineal	0.07	0.07	-0.26	-0.01	-0.01	0.09
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03

Tabla 3.3: Distancias entre los átomos de azufre y la primer lámina de Au cristalino. Los valores están dados en Å.

	300 K	1K	0 K ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)	0 K Cuasi lineal
d_{S1-Au1}	2.45	2.47	2.51	2.48
d_{S1-Au2}	2.93	2.54	2.51	2.48
d_{S1-Au3}	2.44	2.70	2.51	2.52
d_{S2-Au4}	2.49	2.44	2.51	2.51
d_{S2-Au5}	2.37	2.47	2.51	2.51
d_{S2-Au6}	2.62	2.32	2.51	2.49

En la tabla 3.2 vemos que a los 300 K existe una deformación superficial de los triángulos. En el caso del triángulo formado por los átomos Au1-Au2-Au3 se ve que dos átomos salen mientras el otro entra con relación a la posición z cristalina. Por otro lado el triángulo Au4-Au5-Au6 se ha distorsionado ya que el átomo Au6 se ha desplazado hacia afuera 0,55 Å y el átomo Au5 ha entrado 0.54 Å. En este caso no se presencia una formación de fase superficial AuS. En la figura 3.7 se muestra esquemáticamente el cambio de la posición de los oros de la primer capa con respecto al plano XY. La posición del azufre con respecto del

plano cristalino del oro es de 1.88 Å y las distancia S-Au que se muestran en la tabla 3.3 no indican una formación 1:1 de relación estequiométrica superficial como sugieren reportes previos [32, 97]. La distancia del dímero S-Au la hemos calculado en 2.23 Å.

De nuevo se tomó la última configuración realizada a 300 K para calcular el sistema a 150 K. En la figura 3.5 d) vemos que los azufres prácticamente no se mueven de la posición hollow donde iniciaron a esta temperatura, y los átomos superficiales de Au han vuelto a reconstruir una superficie cercana a la (111), en la tabla 3.2 vemos que los átomos de Au tiene un pequeño desplazamiento en la dirección z .

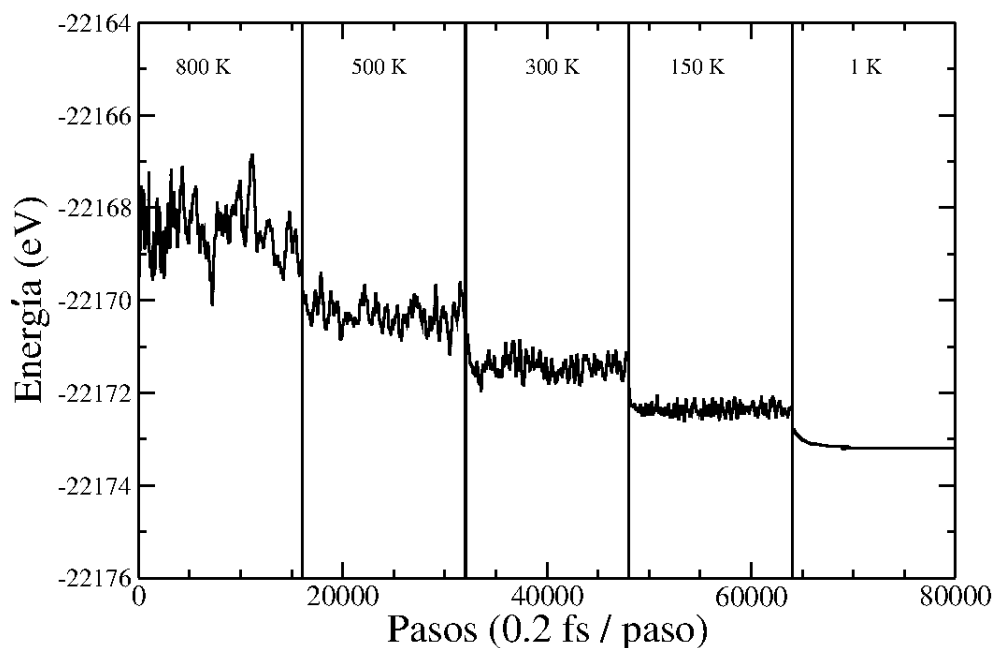


Figura 3.6: Evolución de la energía total para cada paso de la simulación.

Para 1 K la fase cuasi-lineal es estabilizada donde los azufres ocupan alternativamente los sitios fcc y hcp, (ver Fig. 3.5e). La evolución de la energía total de la celda unidad para cada paso de simulación DFT-MD es presentada en la figura 3.6.

Al interactuar los adsorbatos con la superficie la carga en ambas entidades varía, aunque la transferencia de carga no es tal para que se formen enlaces químicos. En la tabla 3.4 se presenta la carga para los átomos de S. Prácticamente los 6 electrones que tienen inicialmente (2 en el orbital s y 4 en el orbital p) se acomodan en los orbitales s y p .

Durante la simulación (fase cuasi-lineal) los átomos de azufre están cambiando constantemente de sitio hasta llegar a una posición de equilibrio. Para dar una idea de este movimiento presentamos la figura 3.8. En azul la distancia en la cual se encuentra la configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. A los 800 K el sistema se mantiene a una distancia cercana a la que muestra la línea azul, después es notable el acercamiento de los dos azufres.

La literatura presenta para el recubrimiento en estudio a la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ como la más

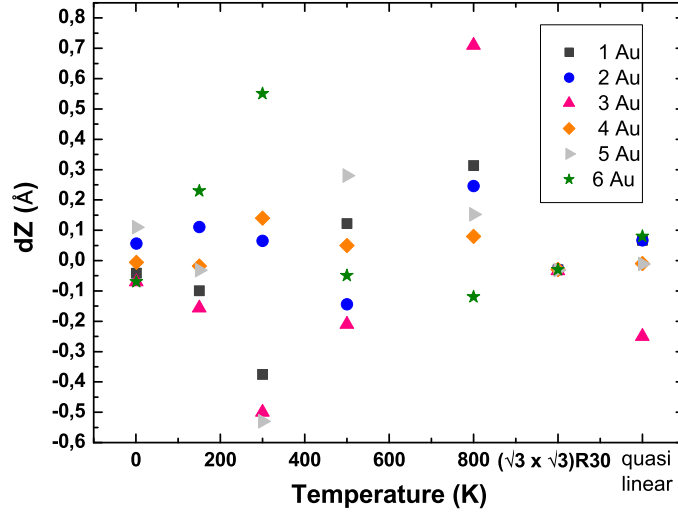


Figura 3.7: dz contra temperatura para cada uno de los átomos de la superficie de Au.

Tabla 3.4: Cargas para las diferentes temperaturas en los átomos de S.

	800 K	500 K	300 K	150 K	1 K
S1	$s = 1.81$ $p = 4.15$	$s = 1.85$ $p = 4.18$	$s = 1.78$ $p = 4.15$	$s = 1.84$ $p = 4.16$	$s = 1.80$ $p = 4.15$
S2	$s = 1.82$ $p = 4.17$	$s = 1.76$ $p = 4.14$	$s = 1.84$ $p = 4.16$	$s = 1.76$ $p = 4.14$	$s = 1.80$ $p = 4.15$

estable. Los resultados presentados hasta aquí muestran que la fase más estable es la cuasi-lineal pero por el tipo de cálculo realizado ($T = 0$ K) su energía puede corresponder a una energía de mínimo local y no necesariamente a la del mínimo absoluto. Según nuestros resultados para temperaturas medias y altas, el inicio de la geometría es relevante para inducir la estabilidad de una fase particular (ver figura 3.5). Hemos realizado cálculos adicionales a temperatura ambiente $T = 300$ K de las fases $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ y cuasi-lineal, en los cuales la celda unidad simula cada una de las dos configuraciones, para poder chequear la coexistencia de ambas fases. Después de 5000 pasos de 5 fs cada uno (figura 3.9) los átomos de S no pierden su localización ya sea en las posiciones para la configuración $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ó para la configuración cuasi-lineal. En la figura 3.9 mostramos que la energía de ambas configuraciones oscilan alrededor de un mismo valor, y en estos casos se ve que los saltos ocurridos en ambas configuraciones son entre triángulos no equivalentes.

Para entender que sucede presentamos un análisis realizado por Vericat *et. al.* [31] en donde muestra como puede ser la desorción de S sobre Au(111) y como sería el movimiento de los átomos de S que quedan sobre la superficie para formar la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$,

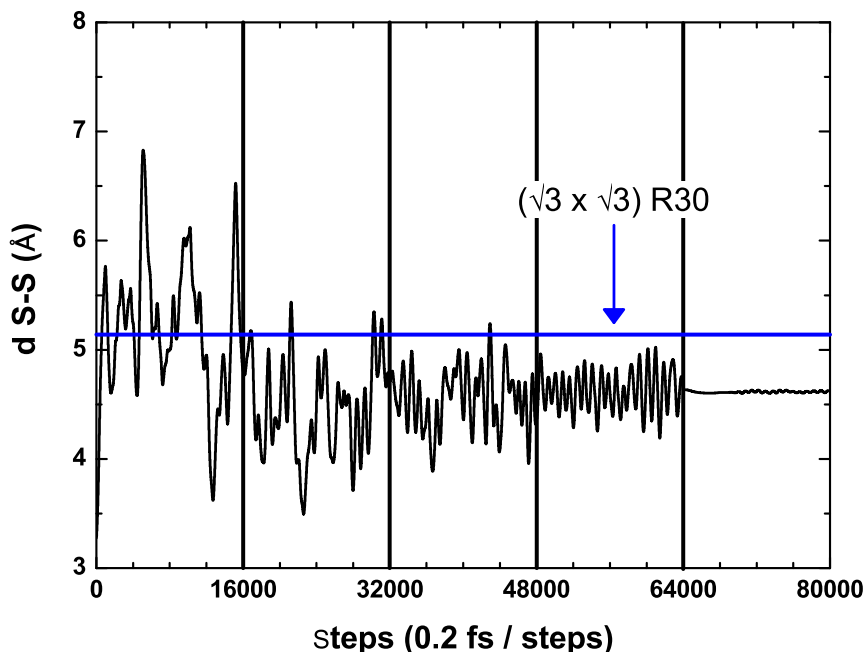


Figura 3.8: Distancia entre los dos azufres que se encuentran en la celda unidad para cada paso de la simulación. La línea azul muestra la distancia en la cual se encuentra la configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$

hemos sumado a esto la forma como los átomos de S en la desorción podrían moverse para formar la configuración cuasi-lineal (figura 3.10).

En la parte superior se muestra la manera como posiblemente se desadsorbe el azufre desde S_8 hasta la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, primero pierde cuatro azufres, dos que se encuentran en sitios on-top y los otros dos están en sitios hcp y fcc. Finalmente tres átomos cambian de posiciones. En la parte inferior se muestra la desadsorción para formar la fase cuasi-lineal. Los átomos desadsorbidos son los mismos que en para la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ y finalmente los átomos de S se mueven para llegar a la fase cuasi-lineal. Se observa que la cantidad de pasos para llegar a una configuración o a la otra son los mismos. En ambos casos hay un átomo de azufre que no cambia de posición y otro que cambia de posición igual para ambas configuraciones.

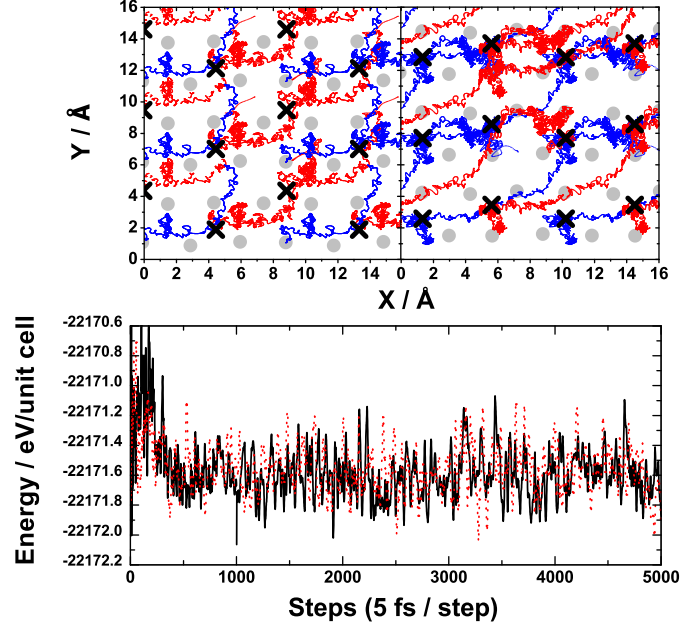


Figura 3.9: $T = 300$ K, tiempo = 5 fs/paso. Arriba: evolución de posición para dos configuraciones iniciales diferentes. Línea roja: S1. Línea azul: S2. Las demás convenciones de la gráfica iguales a las de la figura 3.5. Abajo: evolución de la energía total de la celda unidad. Línea roja corresponde al panel superior derecho y la línea azul, al panel superior izquierdo.

3.2.2. Cálculos a $T = 0$ K.

Para confirmar los resultados que se han obtenido mediante las técnicas de la DFT y dinámica molecular, se realizaron cálculos a $T = 0$ K para las diferentes fases: (i) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ con los azufres en los sitios fcc con losoros en posiciones cristalinas, (ii) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ con los S en los sitios fcc dejando relajar el sistema a un mínimo de energía siguiendo un esquema de búsqueda del mínimo equivalente al de los gradientes conjugados, (iii) lo mismo que en (ii) pero con los S en las posiciones hcp, y (iv) la estructura cuasi-lineal dejándola relajar.

La tabla 3.5 muestra las energías relevantes para cada uno de los cálculos. Además de la energía total de la celda unidad, hemos calculado las energías de enlace entre la superficie de Au y los S (E^{S-Au}) y la energía de enlace entre los azufres (E^{S-S}). Estas energías están definidas como:

$$E_B^{S-Au} = E_{S-Au} - E_{Au} - E_S, \quad (3.1)$$

y

$$E_B^{S-S} = E_{total} - E_{S1-Au} - E_{S2-Au} - E_{Au} - 2E_S, \quad (3.2)$$

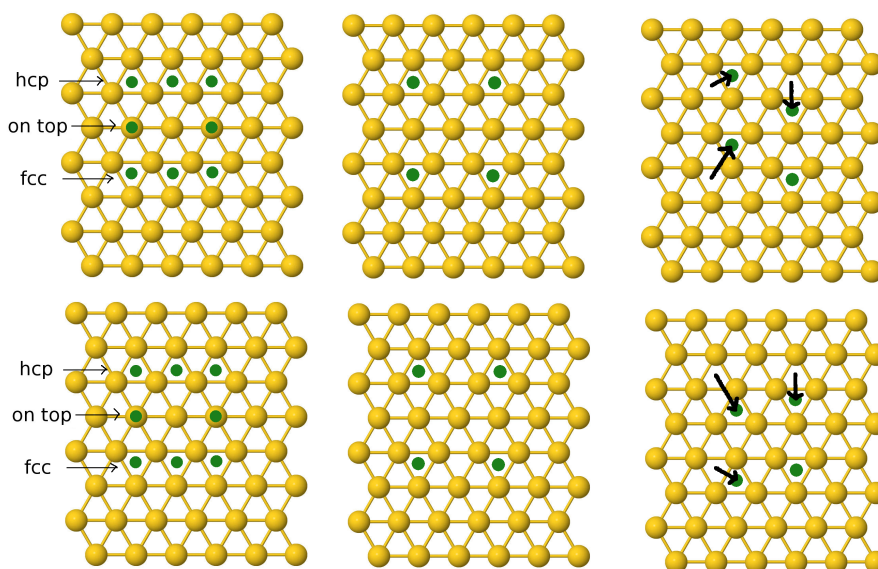


Figura 3.10: En la parte superior se muestra la manera como se podría desadsorber el azufre, comenzando por un esquema rectangular de S_8 hasta llegar a la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. En la parte inferior siguiendo la misma idea se muestra como se podría desadsorber el azufre, comenzando por el mismo esquema rectangular de S_8 hasta llegar a la fase cuasi-lineal.

donde E_{S-Au} (E_{Au}) es la energía total de un sistema idéntico al estudiado en cada configuración pero sin uno de los dos azufres (sin los azufres). E_S es la energía del átomo de azufre aislado.

Comparando la energía total de las celdas unidad es posible verificar que la celda optimizada con las configuraciones $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ fcc y la cuasi-lineal son más estables que las formas cristalinas con los átomos de azufre en sitios fcc y hcp relajadas ($\Delta E \sim 370$ meV). Esto se puede entender al analizar las energías de enlace E_B^{S-Au} y E_B^{S-S} . En las configuraciones más estables, los sistemas ganan energía comparado a la estructura cristalina porque los azufres están más fuertemente ligados a la superficie.

Según los reportes de la literatura y los mostrado en la tabla 3.5 la configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ fcc optimizada es más estable que la configuración $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ hcp optimizada. Esto ha presupuesto siempre que los sitios fcc son los sitios estables para la adsorción de S/Au(111) con recubrimiento $\Theta = 1/3\text{ML}$. En la fase cuasi-lineal los sitios de adsorción no son equivalentes (un fcc y un hcp), siendo igualmente más estable el sitio fcc. Por otro lado las distancias entre los azufres para las dos configuraciones estables son diferentes, siendo menor la distancia en la fase cuasi-lineal que en la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ (4.49 Å y 5.12 Å, respectivamente), es por esto que es más importante la energía de enlace en la configuración cuasi-lineal (-89 meV contra -24 meV). Como referencia, la distancia de equilibrio del dimero $S-S$ es 2.06 Å.

Para la fase optimizada $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ fcc, la lámina superficial se aproxima a la segunda lámina (ver tabla 3.2) y los azufres se ubican en el centro de los triángulos fcc (ver tabla

3.2 Cobertura de $\Theta = 1/3$ ML sobre superficies Au(111).

Tabla 3.5: Energías totales y de enlace para diferentes configuraciones. Los valores corresponden a la celda unidad dada en eV.

$\Theta = 1/3$ ML T=0 K	E_{total}	E_B^{S1-Au}	E_B^{S2-Au}	E_B^{S-S}
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$				
fcc - cristalina	-22172.627	-4.972	-4.972	0.010
fcc - optimizada	-22172.999	-5.197	-5.203	-0.024
hcp - optimizada	-22172.635	-4.987	-4.980	0.010
cuasi-lineal	-22172.976	-5.347 (fcc)	-5.032 (hcp)	-0.089

3.3). Para el ordenamiento cuasi-lineal, se presenta una corrugación de la superficie de Au, este ordenamiento de los Au, muestra una estabilización del sistema ya que los S están más ligados a la superficie.

La diferencia energética entre la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ fcc y la cuasi-lineal estimada es ~ 25 meV, la cual es la energía de activación, lo que demostraría nuevamente una posible coexistencia de estas dos fases a temperatura ambiente.

3.2.3. Cálculos de clusters

Para terminar el estudio de adsorción de S sobre Au(111) con cobertura $\Theta = 1/3$ ML hemos recalculado la celda unidad como un cluster cambiando el conjunto base y la funcional de intercambio y correlación. Para esto hemos utilizado el programa comercial GAUSSIAN03 [7]. En particular, hemos seleccionado el conjunto de bases atómicas LANLDZ [101] y los correspondientes pseudopotenciales. También hemos hecho uso de la funcional desarrollado por Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)[102] utilizando las geometrías optimizadas calculadas con el programa FIREBALL a T = 0 K. Los resultados están resumidos en la tabla 3.6

Tabla 3.6: Energías totales calculadas con GAUSSIAN de los clusters optimizados con FIREBALL a 0 K. Los valores están dados en Hartree.

	LDA	PBE
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$	-3276.78026	-3272.10331
cuasi-lineal	-3276.78012	-3272.10502

En la tabla 3.6 se puede observar que los valores de energía dados con LDA son muy similares, siendo la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ más estable solamente por 4 meV. Al cambiar la funcional de intercambio y correlación vemos la situación inversa, la fase cuasi-lineal es más estable que la fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ por 47 meV.

3.2.4. Conclusiones para el recubrimiento $\Theta = 1/3$ ML

Se ha analizado por medio del programa FIREBALL y con técnicas de DFT y de LDA para la parte de intercambio y correlación la adsorción de S sobre Au(111) con recubrimiento $\Theta = 1/3$ ML para diferentes temperaturas con el fin de poder tener el mayor número de configuraciones posibles. Para $T > 300$ K se halló que los azufres presentan una gran movilidad, pasando por diferentes sitios de adsorción. Para temperaturas bajas, los átomos adsorbidos no necesariamente se colocan en sitios fcc, pero si en sitios hollow, mostrando una fase nueva que hemos llamado cuasi-lineal. La barrera térmica la hemos estimado en 25 – 30 meV. Igualmente damos cuenta de una gran movilidad de los átomos de S a temperaturas ambiente. Con estudios complementarios hemos mostrado que ambas configuraciones la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y la cuasi-lineal son energéticamente posibles y pueden coexistir a temperatura ambiente.

Además hemos mostrado que la estabilización de la configuración cuasi-lineal está dada por una mayor interacción de los azufres con el oro luego de que el sistema se relaja.

3.3. Cobertura de $\Theta = 1/2$ ML sobre superficies de Au(111).

Continuando el estudio de posibles coberturas sobre las superficies de Au(111) mostramos ahora los resultados obtenidos para la cobertura de azufre de $\Theta = 1/2$ ML, para esto hemos estudiado el sistema por medio de dos celdas $(2 \times \sqrt{3})$ y $2(2 \times \sqrt{3})$.

3.3.1. Celda $(2 \times \sqrt{3})$

Para el recubrimiento de $\Theta = 1/3$ ML hemos adoptado una celda unidad compuesta por cuatro capas, cada una con cuatro átomos de oro y dos átomos de azufre superficiales que representan el recubrimiento, tal como se muestra en la figura 3.11. La celda ha sido replicada en el plano superficial $x - y$, y en la dirección z el espacio vacío se ha representado mediante un vector de 90 Å lo cual equivale a 37 capas aproximadamente, esto lo realizamos para evitar efectos de interacción entre una celdas vecinas en la dirección z .

La estrategia de cálculo ha sido la misma que para la cobertura de $\Theta = 1/3$ ML. (i) se buscan las configuraciones con temperaturas finitas dadas, 800 K, 500 K, 300 K, 150 K y 1 K. (ii) Luego, las configuraciones obtenidas a 1 K son recalculadas a $T = 0$ K buscando una minimización en energía y (iii) finalmente calculamos los clusters de las configuraciones finales con el programa GAUSSIAN03 [7] cambiando los funcionales de correlación e intercambio.

3.3.2. Cálculos a $T \neq 0$

Para este recubrimiento hemos utilizado la celda unidad que se muestra en la figura 3.11 donde las posiciones de los átomos de azufre son para el S1 hollow-fcc y para el S2 top. Para explorar diferentes configuraciones comenzamos con una temperatura de 800 K. Al igual que en el recubrimiento anterior ($\Theta = 1/3$ ML) la selección de las temperaturas y los pasos de simulación no representan un enfriamiento del sistema.

En la figura 3.12(a1) es posible observar como los adsorbatos migran muchas veces a diferentes sitios superficiales (como referencia, la temperatura de ebullición del S es de 717.8 K). La alta movilidad de los azufres y el fuerte desplazamiento de los átomos de oro superficiales lleva a una estabilización de la energía en un mínimo local. Esto se verifica a lo largo

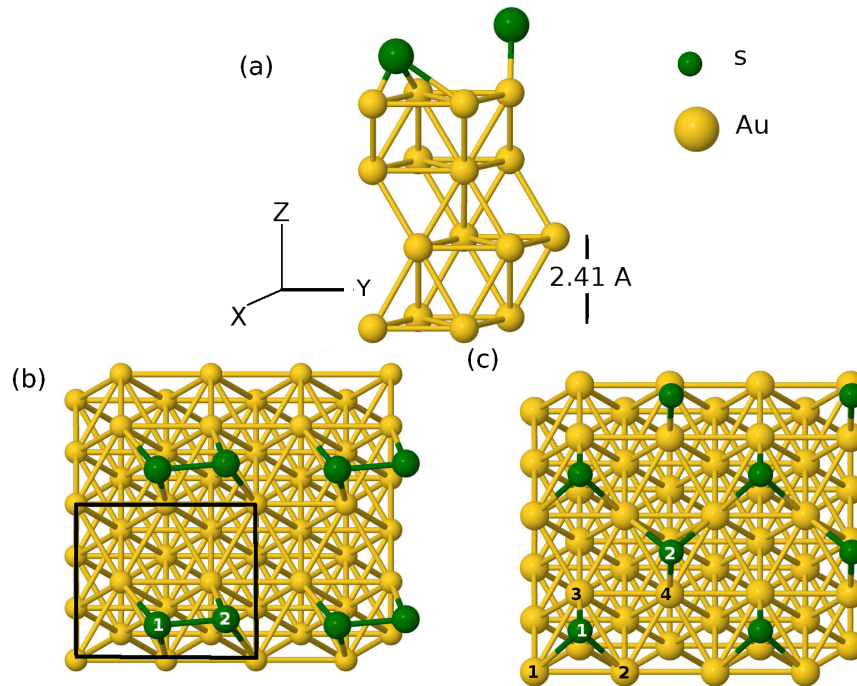


Figura 3.11: (a) Celda unidad usada para simular una cobertura de $\Theta = 1/2$ ML. La celda es replicada en las direcciones x y y y un espacio equivalente a 37 láminas ha sido colocado en la dirección z . (b) y (c) vistas desde arriba para los arreglos de moléculas S_2 y átomos solos S, respectivamente. El sitios en los triángulo Au1-Au2-Au3 (Au2-Au3-Au4) son sitios fcc (hcp).

de la simulación. Después de 16000 pasos de simulación se sugiere una estructura dimérica, en la cual los átomos están ubicados cerca a las posiciones bridge (S1) y top (S2), respectivamente. Aquí la distancia entre azufres es de 2.26 Å este valor es mayor que la distancia entre los azufres para la fase gaseosa S_2 , la cual es de 2.06 Å calculada por FIREBALL [39].

En este punto, el sistema es congelado y el cálculo se relaja asignando a los átomos las velocidades compatibles con una temperatura de 500 K. En la figura 3.12 (b1) se observa que los azufres en los sucesivos pasos de la simulación saltan de un sitio a otro pero siempre conservándose como dímero.

Subsecuentemente la simulación a temperaturas de 300 K, 150 K y 1 K adoptan como geometría inicial la geometría final de la temperatura previa. Para los 300 K la movilidad es menor que en 500 K (figura 3.12 (c1)) y los átomos forman una estructura mucho más estable que la fase dimérica.

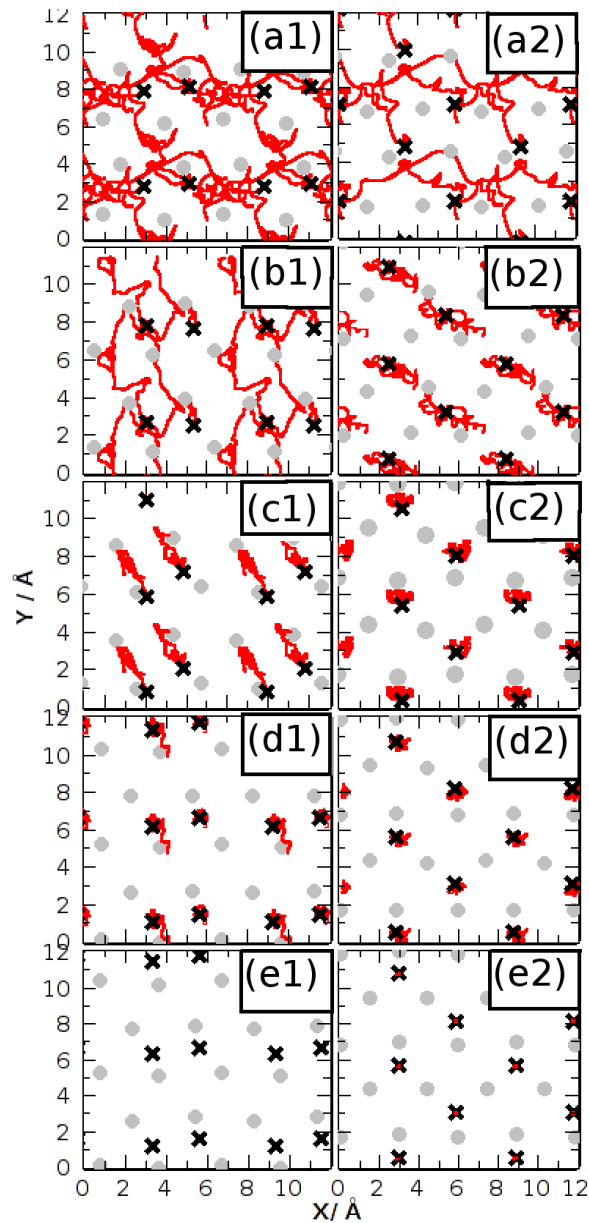


Figura 3.12: Fases superficiales. A la izquierda se encuentra la fase dimérica, y a la derecha la fase no dimérica. (a1) 16000 pasos y (a2) 9000 pasos $T = 800$ K. Para las demás temperaturas se tienen 16000 pasos de simulación. (b1) y (b2) $T = 500$ K. (c1) y (c2) $T = 300$ K. (d1) y (d2) $T = 150$ K y (e1) y (e2) $T = 1$ K. Las líneas rojas muestran el camino de los átomos de azufre. Las cruces negras corresponden a la posición final de los átomos de azufre y los círculos grises a la posición final de los auros.

3.3 Cobertura de $\Theta = 1/2$ ML sobre superficies de Au(111).

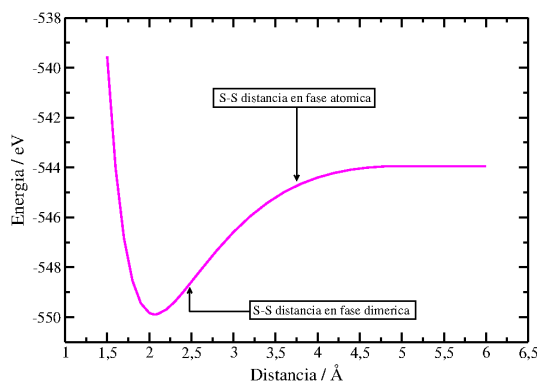


Figura 3.13: Energía de interacción para el sistema S-S calculado con el programa FIREBALL. Mostramos la posición más estable para el dimero libre S_2 , la distancia de la posición final de la fase dimérica S_2 y la distancia de la fase atómica S

Finalmente, para 150 K y 1 K los átomos de S no presentan saltos en diferentes sitios y se encuentra una estabilidad en las posiciones bridge (figura 3.12 (d1)). La imposibilidad de los átomos (en el caso dimérico) de moverse a diferentes sitios a $T \lesssim 300$ K apoya los resultados obtenidos para la cobertura $\Theta = 1/3$ ML. En consecuencia la barrera de activación térmica de 25-30 meV puede ser estimada.

Analizando paso por paso la dinámica molecular de 800 K se observa que luego de 9000 pasos, los átomos se acomodan mostrando una fase romboidal. Aquí, la distancia entre azufres es de $\approx 3,7$ Å, la cual es una distancia donde la interacción entre los S es despreciable, (ver figura 3.13). Entonces, como una segunda alternativa tenemos esta configuración, el cálculo se para en este punto y es retomado para el estudio a temperaturas más bajas, con el mismo criterio anterior.

A 500 K, los átomos se mueven alrededor de los sitios bridge hollow y cerca al sitio top. La estructura romboidal es clara y la orientación relativa de los azufres no es alterada. En este caso, la superestructura realizada por los adsorbatos está siempre visible sobre la superficie de oro. Para temperaturas más bajas, la estructura romboidal se realiza en sitios hollow.

Los resultados que se muestran en la figura 3.14 enfatizan la discusión. En la figura 3.14 (a) se muestra la evolución de la energía total de la celda unidad para las dos configuraciones presentadas. Aquí, la energía final para la fase dimérica es de 103 meV más baja que la fase romboidal. La diferencia es claramente más grande que el error de cálculo (≈ 10 meV [38]). En la figura 3.13 vemos la curva de interacción de la molécula S_2 en esta gráfica se marcan las distancias de interacción para la fase atómica y la fase romboidal. En la figura 3.14 (b) se observa que la distancia mínima del S-S en la fase dimérica presenta mínimas fluctuaciones en el rango entre 2.07 - 2.51 Å desde 500 K hasta 1 K. Las fluctuaciones siempre están alrededor de la distancia de equilibrio en la fase adsorbida (2.26 Å). Otra interesante observación es la evolución del ángulo azimutal, que es, el ángulo entre el eje x y la línea que contiene los azufres S1 y S2 (figura 3.14 (c)). La fase dimérica cambia entre -35° y 35° a 500 K, aproximadamente. Los saltos de un sitio a otro sitio cambian de valores positivos a negativos en el

ángulo azimutal. Los ángulos $\sim 0^\circ$ corresponden a azufres en las posiciones bridge, mientras el otro se encuentra en el sitio on-top. En 1 K, la estructura dimérica es estabilizada con un ángulo azimutal de 9° y una posición intermedia entre las posiciones center, bridge y top.

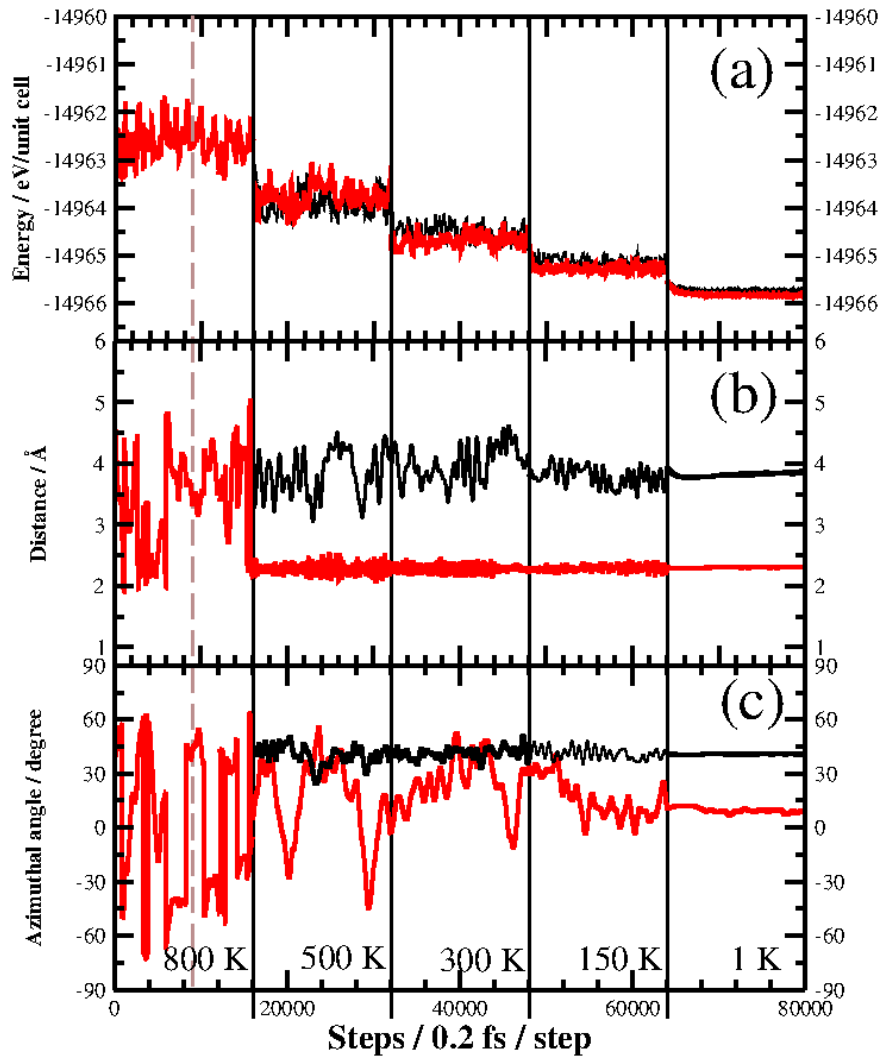


Figura 3.14: La línea vertical marrón muestra el paso 9000 desde allí se realizó el cálculo que finalizó como no dímico. Línea negra continua: energía de la fase no dimérica. Línea roja a trazos energía de la fase dimérica. Panel superior: energía final de los sistemas. Panel medio: distancia entre los átomos de S. Panel bajo: ángulo formado entre los dos S con respecto a la horizontal.

Por otro lado, la distancia S-S en el arreglo romboidal oscila alrededor del valor final de 3.92 \AA , en la figura 3.13 se muestra la energía de esta fase sobre la curva de energía de

interacción para el sistema S-S, fase atómica vemos que en este punto la interacción entre los átomos de azufre es despreciable. Además, el ángulo azimutal es de 40.9° , lo cual es un indicador de la estabilidad de la super estructura. Esta geometría corresponde a adsorbatos localizados en el medio de la distancia entre las líneas horizontales que conectan a los átomos de oro y no en el centro del triángulo.

3.3.3. Cálculos a $T = 0$ K

Hemos realizado cálculos adicionales para un mejor estudio de la estabilización de la fase dimérica. La temperatura en este sistemas es fija a 0 K y se realiza una dinámica molecular para la minimización de la energía del sistema. La dinámica utilizada equivale a un esquema de gradiente conjugado [3, 4, 5, 6].

Tabla 3.7: Diferencias entre la posición z final de la estructura cristalina optimizada a 0 K de los átomos de Au y la estructura cristalina inicial, celda ($2x\sqrt{3}$) Los valores están dados en Å.

Estructuras cristalinas optimizadas a 0 K				
	Au1	Au2	Au3	Au4
Fase S_2	0.21	-0.01	0.14	-0.24
Fase atómica	0.38	0.39	-0.25	-0.26

Las diferencias entre las posiciones cristalinas en el eje z de la lámina de oro se muestran en la tabla 3.8. La estructura es fuertemente modificada por la temperatura, la estabilización final a $T = 0$ K, da idea de la influencia de los adsorbatos en la superficie. Para la fase dimérica, los oros marcados con Au1 y Au3 están ubicados entre corrugaciones de la superficie, dadas por la posición en z de los átomos de Au, esto hace que exista una barrera que confina dímeros en canales, como se muestra en la figura 3.15.

Algo similar ocurre en la fase romboidal. Aquí, los átomos Au1 y Au2 muestran un posicionamiento hacia afuera con respecto de la superficie total haciendo que estos azufres se mantengan en el centro de los triángulos localizados más cerca de los átomos Au3 y Au4. La geometría de esta fase es detallada en la figura 3.12 (e2), para un mejor entendimiento de las posiciones la figura 3.15 abajo, muestra un bosquejo de esta fase.

Sin embargo, estas relajaciones no muestran la formación superficial de AuS con estequiometría 1:1 como se muestra en la referencia de Biener [32]. En este recubrimiento las cargas de los átomos de S se redistribuyen como se muestra en la tabla 3.9, aunque la diferencia entre las dos fases no es muy notable. Se observa que el orbital p obtiene un incremento de carga en todas las temperaturas, mientras que el orbital s la pierde.

Ya se ha estudiado el movimiento de los átomos de azufre sobre el plano XY, ahora para terminar el estudio de la posible estructura AuS se realiza el análisis del movimiento de los átomos de S en el eje z . En la tabla 3.10 se adjuntan estos valores. Se observa que en el caso de la fase S_2 los átomos de azufre se mantienen más cerca de la superficie inicial de oro (posiciones de los oros en el primer paso de la simulación de 800 K) que los átomos de la fase atómica. Además para obtener una fase AuS la distancia entre los átomos de Au de la primera capa y los átomos de S debería ser parecida a la distancia del dímero Au-S (2.23 Å, calculada

3. Adsorción de azufre sobre oro

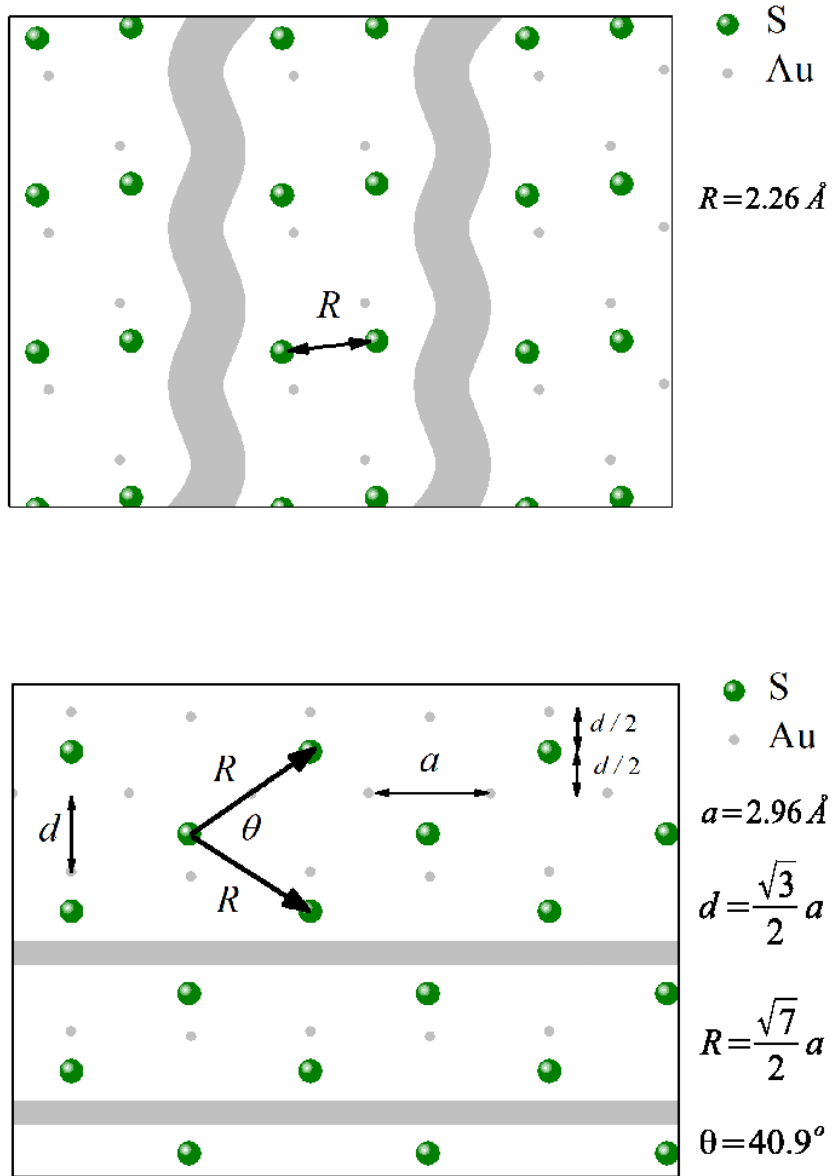


Figura 3.15: En la parte superior fase dimérica, en la parte inferior fase rombooidal para $T=0$ K. La región en gris muestra corrugación en la zona de la superficie Au(111).

3.3 Cobertura de $\Theta = 1/2$ ML sobre superficies de Au(111).

Tabla 3.8: Diferencias entre la posición z final de los átomos de Au y la estructura cristalina inicial. Los valores están dados en Å.

	Δz			
	Au 1	Au 2	Au 3	Au 4
Fase S_2				
800 K	0.56	0.71	-0.26	0.42
500 K	0.36	0.12	0.39	0.12
300 K	0.35	0.20	0.12	0.42
150 K	0.13	0.07	0.12	0.19
1 K	0.15	0.04	0.16	0.04
Fase romboidal				
800 K	-0.07	-0.02	0.50	0.96
500 K	0.10	0.85	0.65	-0.33
300 K	0.52	0.39	-0.20	-0.09
150 K	0.51	0.26	-0.12	-0.13
1 K	0.40	0.30	-0.14	-0.12

Tabla 3.9: Cargas para las diferentes temperaturas.

	800 K	500 K	300 K	150 K	1 K
Fase dimérica					
S1	s = 1.90 p = 4.09	s = 1.80 p = 4.11	s = 1.83 p = 4.10	s = 1.88 p = 4.10	s = 1.85 p = 4.10
S2	s = 1.89 p = 4.11	s = 1.88 p = 4.12	s = 1.90 p = 4.14	s = 1.90 p = 4.11	s = 1.86 p = 4.10
Fase no dimérica					
S1		s = 1.85 p = 4.08	s = 1.87 p = 4.13	s = 1.81 p = 4.17	s = 1.81 p = 4.16
S2		s = 1.88 p = 4.17	s = 1.85 p = 4.12	s = 1.78 p = 4.16	s = 1.80 p = 4.15

con FIREBALL), sin embargo las distancias entre azufres adsorbidos y oros superficiales son mayores a los 2.40 Å.

Tabla 3.10: Distancia entre la primer capa de Au cristalino y los átomos de S. Los valores están dados en Å.

	800 K	500 K	300 K	150 K	1 K	0 K
Fase S_2						
d_{S1-Au}	2.07	2.21	2.56	2.40	2.26	2.09
d_{S2-Au}	2.38	2.47	2.78	2.50	2.24	2.17
Fase atómica						
d_{S1-Au}	2.64	1.86	2.22	1.96	1.96	1.89
d_{S2-Au}	2.65	2.83	2.12	1.91	1.90	1.92

La tabla 3.11 presenta las energías relevantes para cada uno de los cálculos. Además de tener la energía total de la celda unidad, hemos calculado las energías de enlace entre S-Au y S-S, las cuales se definieron anteriormente como:

Tabla 3.11: Energía total y de enlace. Valores dados en eV.

$\Theta = 1/2$ ML T=0 K	E_{total}	E_B^{S1-Au}	E_B^{S2-Au}	E_B^{S-S}
Cristalina a 0 K				
S ₂	-14966.023	-4.478	-4.382	-0.185
S	-14965.883	-4.845	-4.929	0.870
Cristalina relajada a 0 K				
S ₂	-14966.309	-4.582	-4.553	-0.368
S	-14966.278	-5.337	-5.156	0.863

$$E_B^{S-Au} = E_{S-Au} - E_{Au} - E_S, \quad (3.3)$$

y

$$E_B^{S-S} = E_{total} - E_{S1-Au} - E_{S2-Au} + E_{Au}, \quad (3.4)$$

Comparando la energía total E_{total} de ambas configuraciones para el sistema de Au cristalino y Au relajado vemos que la fase dimérica es la más estable. Sin embargo en los sistemas de forma cristalina los azufres de la fase no dimérica están más fuertemente ligados a la superficie de Au E^{S-Au} , y se observa que no hay una fuerte ligadura entre los átomos de azufre E^{S-S} , mientras que en la fase dimérica encontramos fuertemente ligados los átomos de azufre. Igual situación encontramos para los sistemas relajados, aunque las energías de enlace entre los átomos de S y la superficie de oro E^{S-Au} son más fuertes lo cual explicaría la mayor estabilidad de la fase dimérica.

3.3.4. Cálculos de clusters

Los clusters relajados con FIREBALL a T = 0 K han sido calculados con el programa GAUSSIAN03 [7] utilizando la aproximación LDA y PBE, y con las bases atómicas LANL2DZ, lo interesante de estas bases es que consideran efectos relativistas en los átomos de oro. Esto es realizado buscando confiabilidad de los resultados obtenidos con el programa FIREBALL. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 3.12.

Tabla 3.12: Energía total de los cálculos de cluster. Los valores están dados en Hartree.

	LDA	PBE
S ₂	-2191.17548881	-2188.04769048
S	-2190.86750548	-2187.98691884

En este caso, a diferencia del recubrimiento $\Theta = 1/3$ ML, se obtuvo que en ambos casos tanto para la aproximación por medio de LDA y por medio de PBE la fase S₂ es más estable que la fase atómica. La diferencia energética es de -8.38 eV con LDA y de -1.66 eV con PBE. Esto avala nuestros resultados con el programa FIREBALL. De esta manera la diferencia energética entre las dos fases es claramente amplia, pero un análisis más detallado no es apropiado ya que los clúster no fueron optimizados con las bases y los funcionales seleccionados.

3.3.5. Celda $2(2x\sqrt{3})$

Uno de los mayores inconvenientes que se tiene en el caso teórico de adsorción de átomos o moléculas es el tamaño de la celda inicial. En general por la cantidad de memoria que se requiere se estudian celdas chicas lo cual inhibe la formación de agregados moleculares superficiales de muchos átomos. En el caso del azufre adsorbido se presentan experimentalmente aglomeraciones de átomos de S para diferentes temperaturas y con diferentes geometrías (tabla 3.1). Para realizar un mejor estudio de la cobertura $\Theta = 1/2$ ML sobre Au(111), se ha duplicado la celda ($2x\sqrt{3}$) en el eje x y en el eje y , lo que corresponde a tener 8 átomos de S en la superficie (figura 3.16).

Siguiendo el orden realizado para las coberturas de $\Theta = 1/3$ ML y $\Theta = 1/2$ ML estudiadas en las secciones anteriores y para poder realizar una comparación directa de esta cobertura se realizó dinámica molecular para las temperaturas de 800 K, 500 K, 300 K, 150 K y 1 K.

En la figura 3.16 se muestra la celda unidad utilizada para la simulación. Los sitios fcc están dados por los triángulos similares al triángulo formado con los oros Au1-Au2-Au5, mientras que los sitios hcp con los triángulos similares al triángulo formado con los oros Au2-Au3-Au6.

Para la temperatura de 800 K se realizaron 8155 pasos para la dinámica molecular, para las demás temperaturas (500 K, 300 K, 150 K y 1 K) se realizaron 16000 pasos. Iniciando con la temperatura de 800 K, se observa que los átomos de azufre no presentan configuraciones de ordenamiento como en el caso de la cobertura $\Theta = 1/3$ ML, ni tampoco existen oscilaciones entre fases (dimérica y atómica) como en la cobertura $\Theta = 1/2$ ML para la celda ($2x\sqrt{3}$). Sin embargo, y esto a causa de la alta temperatura el movimiento de los átomos de azufre sobre la superficie de oro es notable, es decir que pasan de un sitio a otro rápidamente. En la figura 3.17 (a) se muestra el posicionamiento de los átomos de S y la primer capa de Au antes de comenzar la simulación, la celda unidad está repetida dos veces a lo largo de los ejes x y y para dar mayor movimiento a los átomos a lo largo de la simulación. Los átomos S1, S2, S5 y S6 están posicionados equivalentemente al inicio de la simulación esto por haber duplicado la celda ($2x\sqrt{3}$). Igual sucede con los átomos S3, S4, S7 y S8. En la figura 3.17 (b) se muestra la posición final de los átomos de azufre después de la simulación para los 800 K, se ve en esta instancia que no existe ninguna fase especial, pero si existen aglomerados de 4 y 3 átomos e igualmente una fase atómica.

Con el arreglo de los átomos de S y de Au de la figura 3.17 (b) se inicio el cálculo de 500 K. Cuando el sistema esta a 500 K, se sigue observando movimiento en los átomos de azufre de un sitio a otro. La configuración final se muestra en la figura 3.17 (c), se ve que existen 4 átomos (S1, S2, S6 y S8) que se mantienen atómicos, mientras que los otros 4 forman una cadena. Con esta configuración se da inicio a la temperatura de 300 K.

A los 300 K, el movimiento de los átomos de S disminuye, manteniéndose prácticamente en la posición inicial para esta temperatura. Los átomos de Au cambian un poco se posición formando nuevamente la estructura de la cara (111) 3.17(d). Para los 150 K y 1 K el movimiento disminuye notablemente (figuras 3.17 (e) y 3.17 (f), respectivamente). Finalmente se tiene que los átomos S4, S5, S7 y S3 están unidos. En este punto se debe tener en cuenta que los átomos de Au también se movieron en la dirección z (tabla 3.13), y que los átomos de S no sólo se mueven en las direcciones x e y como se ve en la figura 3.17, si no

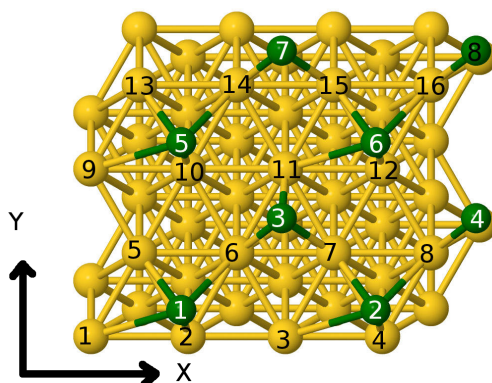


Figura 3.16: (a) Celda unidad usada para simular la cobertura de $\Theta = 1/2$ ML. Los triángulos Au1-Au2-Au5 y Au2-Au3-Au6 son sitios fcc y hcp, respectivamente.

también se mueve en el eje z (tabla 3.14).

Tabla 3.13: Diferencias entre la posición z de los oros de Au entre la estructura cristalina y la relajada. Los valores están dados en Å. Como referencia, la distancia entre planos es de 2,41 Å.

	Δz				
	800 K	500 K	300 K	150 K	1 K
Au1	0.38	-0.06	0.34	0.25	0.06
Au2	0.32	0.10	0.27	0.15	0.11
Au3	0.80	-0.35	0.15	0.02	-0.17
Au4	0.43	0.09	0.24	0.10	0.10
Au5	0.18	0.34	0.21	0.04	0.03
Au6	0.02	-0.06	0.77	0.34	0.15
Au7	0.02	0.20	0.21	0.21	0.11
Au8	0.52	0.04	0.26	0.13	0.11
Au9	0.34	0.26	0.07	0.14	0.05
Au10	0.73	0.26	-0.06	0.01	0.04
Au11	0.67	-0.05	1.61	0.72	0.79
Au12	0.28	0.44	0.16	0.10	0.06
Au13	0.35	1.07	0.33	0.08	0.13
Au14	0.14	0.13	0.35	0.30	0.13
Au15	0.11	0.15	0.44	0.03	0.12
Au16	0.73	0.04	0.16	-0.06	0.03

En la tabla 3.13 se presenta el movimiento de los átomos de Au respecto de la estructura cristalina, los valores positivos muestran que los átomos se han alejado de la posición cristalina inicial, dando una impresión de querer salir del clúster, mientras que los valores negativos dan cuenta de átomos que entran a la superficie. Para la temperatura de 800 K los átomos de Au presentan movimiento tanto en la dirección z como en las x y y , lo interesante es que en esta temperatura la superficie aunque se mueve no pierde su condición de superficie (111). A

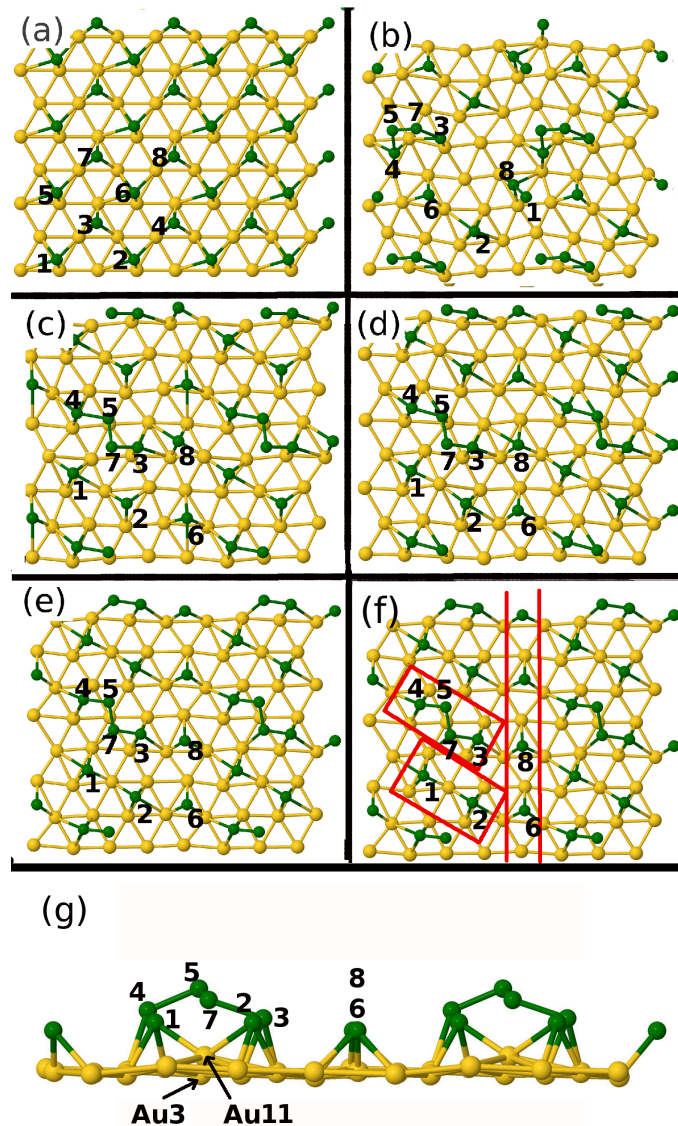


Figura 3.17: (a) Posición inicial de los átomos de S. (b) última posición de los átomos de azufre para los 800 K. (c) última posición de los átomos de azufre para los 500 K. (d) última posición de los átomos de azufre para los 300 K. (e) última posición de los átomos de azufre para los 150 K. (f) última posición de los átomos de azufre para los 1 K. (g) Vista lateral final a 1 K con sólo la primera capa de Au.

500 K, átomos como el Au3 que estaba a 0.80 \AA aparece en -0.35 \AA . Esto sucede con varios átomos y no sólo en el paso de temperatura de 800 K a 500 K, también se ve en el cambio de temperatura de 300 K a 150 K e inclusive de 150 K a 1 K, con el átomos Au3, que termina con una posición de -0.17 \AA . Sin embargo el estudio de la superficie de Au lleva consigo el

3. Adsorción de azufre sobre oro

estudio de los átomos de S, ya que es por la presencia de estos que se obtienen corrugaciones.

En la temperatura de 800 K, los átomos S4, S5 y S7 están alrededor del átomo Au2 el cual se mueve de la posición cristalina 0.32 Å. El átomo que a 800 K muestra más movimiento en el eje z donde el átomo S3 se encuentra en una posición casi top sobre el Au3. Mientras que el átomo de oro que menos movimiento presenta es el Au6 que no tiene átomos de azufre cercanos. Un dato interesante es que para esta temperatura todos los átomos mostraron movimientos hacia afuera de su posición cristalina inicial.

Observando los datos para 1 K (tabla 3.13), se tiene que la mayoría de los átomos de oro se han movido alrededor de 0.11 a 0.15 Å. Sin embargo, el átomo Au11 quedó fuera por 0.79 Å. Este átomo está ligado a dos átomos de azufre, S2 y S6 los cuales tienen coordinación 4. El átomo S3 es el que más se ha alejado de la superficie, siendo la distancia de -0.17 Å. En la figura 3.17 (f) los átomos S5 y S7 están a una distancia considerable de la superficie, tabla 3.14 (3.08 Å y 3.18 Å, respectivamente).

Tabla 3.14: Distancia entre la primera capa cristalina del Au y los átomos de S. Los valores están dados en Å.

	800 K	500 K	300 K	150 K	1 K
S1	4.17	1.95	1.88	1.74	1.75
S2	2.05	2.06	2.15	2.04	1.99
S3	3.14	2.36	2.76	2.22	2.21
S4	2.58	2.26	2.48	2.52	2.23
S5	4.54	2.71	2.88	3.37	3.08
S6	2.10	2.09	2.04	2.05	1.93
S7	5.07	3.43	3.66	2.93	3.18
S8	2.45	1.96	1.98	1.73	1.82

En la tabla 3.14 tabulamos las distancias del movimiento que realizaron los átomos de azufre en el eje z con respecto a la primera capa de oro en la situación cristalina. El átomo S1 después de la simulación de 800 K está posicionado a 4.17 Å de la superficie cristalina, pero luego de la simulación a 1 K su posición es a 1.75 Å. El átomo S7 es el que más se ha alejado de la superficie, este átomo está posicionado entre los átomos de Au3, Au14 y Au15. En el caso del átomo Au3 su posición es de -0.17 Å lo que muestra que su movimiento ha sido hacia adentro del clúster, los átomos Au14 y Au15 están prácticamente a la misma distancia. En la temperatura de 1 K, las distancias entre los átomos de azufre que forman el aglomerado son: $d(S4-S5) = 2.29$ Å, $d(S5-S7) = 2.23$ Å y $d(S7-S3) = 2.29$ Å (3.17 f).

Por otro lado se presenta en la figura 3.18 la energía total de la celda unidad trabajada. Se puede observar como a temperaturas altas esta energía oscila fuertemente y a medida que baja la temperatura la energía comienza a estabilizarse, hasta que finalmente llegando a 1 K converge. Esto mismo sucedió para la cobertura $\Theta = 1/3$ y para la cobertura $\Theta = 1/2$ con celda unidad más chica.

Algo que puede ser de interés es la manera como las cargas de los átomos de S se distribuyen después de la simulación. Las cargas iniciales para cada uno de los azufres, para cada una de las temperaturas fueron: orbital s = 2 electrones y orbital p = 4 electrones. Las cargas finales de cada temperatura se muestran en la tabla 3.15.

Se observa que para los átomos más lejanos en la dirección z (átomos S6 y S8) la carga

3.3 Cobertura de $\Theta = 1/2$ ML sobre superficies de Au(111).

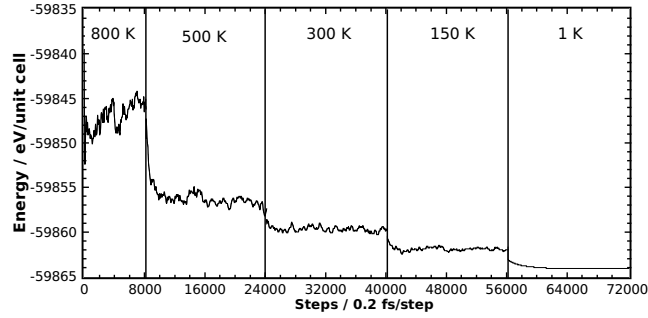


Figura 3.18: Evolución de la energía total para cada simulación en la celda $2(2x\sqrt{3})$.

Tabla 3.15: Cargas para las diferentes temperaturas.

	800 K	500 K	300 K	150 K	1 K
S1	s = 1.93 p = 4.18	s = 1.81 p = 4.17	s = 1.80 p = 4.17	s = 1.77 p = 4.17	s = 1.80 p = 4.17
S2	s = 1.83 p = 4.13	s = 1.82 p = 4.19	s = 1.81 p = 4.18	s = 1.80 p = 4.18	s = 1.80 p = 4.18
S3	s = 1.92 p = 4.11	s = 1.85 p = 4.12	s = 1.87 p = 4.13	s = 1.85 p = 4.19	s = 1.85 p = 4.09
S4	s = 1.88 p = 4.12	s = 1.88 p = 4.10	s = 1.83 p = 4.07	s = 1.86 p = 4.13	s = 1.85 p = 4.09
S5	s = 1.88 p = 4.10	s = 1.90 p = 4.03	s = 1.90 p = 4.00	s = 1.90 p = 4.07	s = 1.90 p = 4.06
S6	s = 1.81 p = 4.13	s = 1.80 p = 4.16	s = 1.79 p = 4.15	s = 1.82 p = 4.17	s = 1.80 p = 4.16
S7	s = 1.89 p = 4.11	s = 1.90 p = 4.08	s = 1.90 p = 4.07	s = 1.90 p = 4.04	s = 1.90 p = 4.07
S8	s = 1.83 p = 4.04	s = 1.81 p = 4.16	s = 1.80 p = 4.17	s = 1.80 p = 4.16	s = 1.81 p = 4.18

del orbital s es mayor que para los átomos que terminaron más cerca como el S1 y el S8. Sin embargo la cantidad de electrones finales de los átomos en total es de 5.96 a 5.98 electrones. Aunque para los átomos S3 y S4 la carga total final fue de 5.94 quedando estos dos a distancias muy parecidas y ambos en coordinación 2 o posición bridge.

En el trabajo de Rodriguez *et. al.* [35] se presenta un desarrollo teórico en el cual la cobertura $\Theta = 1/2$ ML comenzando atómica termina como dimérica, con uno de los átomos on-top y el otro bridge. Sin embargo experimentalmente obtienen que para esta diferentes coberturas se obtienen mezclas de fases. Por ejemplo para 500 K, se obtiene alrededor de 0.4 ML de cobertura parcial de los S en posición hollow, (no se hace diferencia si es hcp o fcc), y 0.1 ML de cobertura parcial para átomos S aislados que están en otras posiciones diferentes a las hollow. Mientras que para los aglomerados S_n la cobertura es menor del 0.1. En general siempre estudian el recubrimiento como una combinación de átomos aislados hollow, átomos

aislados que no están en posición hollow y aglomerados S_n , donde $n=2, 4$ y 8 . En la figura 3.17(f) vemos que obtenemos estos tres tipos de fases. Los átomos S8 y S6 están aislados en posición hollow, los átomos S1 y S2 están aislados en sitios no hollow y los demás átomos los podemos ver como aglomerados del tipo S_n . Es notable que con una celda de sólo 8 átomos de azufre se pueda observar estos tres tipos de fases.

3.4. Conclusiones

Utilizando una celda unidad más grande para la cobertura $\Theta = 1/2$ ML vemos que los átomos de azufre tienen una mayor movilidad sobre la superficie de Au(111), esto hace que las configuraciones dadas sean diferentes a las encontradas en la celda pequeña, ya que el tamaño de la celda es una restricción espacial para el movimiento de los adsorbatos. En realidad, lo que se encuentra en este sistema es una combinación de átomos libres y de aglomerados, tal como se observa experimentalmente. En este caso no podemos hablar de un arreglo geométrico. Tenemos nuevamente y como ya había sucedido para los dos sistemas anteriores ($\Theta = 1/3$ y $\Theta = 1/2$) una gran movilidad para los átomos de azufre a temperaturas $T > 300$ K.

Capítulo 4

Adsorción de átomos sobre superficies metálicas usando el modelo de enlaces de a pares

El cálculo de sistemas adsorbidos por superficies a partir de métodos *ab-initio*-DFT es una excelente alternativa para obtener resultados cuantitativamente precisos en sistemas complejos de las energías de interacción y energías totales, entre otros. No obstante, las distintas formulaciones -que utilizan funciones localizadas, ondas planas o gaussianas como bases y pseudopotenciales o potenciales para todos los electrones- en general no permiten extraer otro tipo de información sobre el sistema adsorbido. Por ejemplo, obtener parámetros de acoplamiento discriminados por estados y sitios podrían ser de gran interés en cálculos de transferencia de carga dinámica cuando un proyectil interactúa con una superficie sólida [103, 104] o en situaciones de transporte a través de nanoestructuras [66, 105].

Por otra parte, existen innumerables ejemplos de problemas de impurezas, sistemas adsorbidos o inclusive de transferencia dinámica de carga en los que la correlación fuerte entre electrones juega un papel trascendente y en los que la necesidad de disponer de un modelo de interacción que permita capturar la física básica se torna prácticamente imprescindible [106, 107, 108].

El modelo de enlaces de a pares fue concebido con la intención de disponer de una herramienta versátil que ofrezca la posibilidad de obtener detalle local de la situación de interacción (esto es, obtener parámetros de hibridización, ocupaciones, energías de enlaces, etc.) sin recurrir a parametrizaciones externas. Como ya fue reseñado en el capítulo 1, se construye eligiendo los términos de mayor importancia relativa de un Hamiltoniano general de muchos cuerpos escrito en segunda cuantificación, donde los factores de peso de los operadores de creación y destrucción son simplemente las integrales de uno y dos electrones definidas con las funciones atómicas asociadas a cada sitio y las densidades de estados locales y parciales. Hasta el presente, y aplicado al cálculo de energías de adsorción, el modelo de enlaces de a pares se implementó utilizando una aproximación muy simplificada de las densidades de estados [42, 58]. En particular, se tomaron los parámetros básicos de una estructura electrónica del bulk calculada por otros métodos [61] (ocupaciones parciales, anchos de banda, etc.) y se definieron densidades de estados parciales con una forma funcional semielíptica. Esta aproximación fue válida porque el sustrato que se eligió fue el aluminio, que presenta una densidad

de estados cercana a las de un gas de electrones y la ventaja relativa para adoptarla es que las expresiones de cálculo de los números de ocupación y elementos cruzados se simplifican notablemente al punto de obtener expresiones analíticas para las integrales que los definen.

En el presente capítulo se estudiarán problemas simples de adsorción utilizando el modelo de enlaces de a pares. Como un avance sobre lo ya conocido, se aprovecharán los conocimientos adquiridos en cálculos de densidades de estados utilizando la herramienta FIREBALL y se procurará un cálculo que tenga la menor cantidad de parametrizaciones posible, lo cual significa en este caso llegar a prescindir de las densidades de estados semielípticas con parámetros del bulk. Secuencialmente se complejizará el cálculo incorporando los resultados de FIREBALL para estudiar paso a paso la influencia de los nuevos ingredientes, esto es: dependencia con la estructura electrónica de la DOS, con los diferentes sitios de adsorción y con la propia DOS local de la lámina superficial y capas internas respecto de la del bulk.

La resolución del hamiltoniano y el proceso autoconsistente que define los números de ocupación se realizará en aproximación Hartree-Fock aunque es de destacar que esta aproximación no es privativa del modelo de enlaces de a pares, dejando abierta la posibilidad de que en un futuro se modifique la aproximación permitiendo la consideración de efectos de correlación fuerte en las especies adsorbidas.

El sistema elegido es el de hidrógeno adsorbido sobre superficies de aluminio. La adsorción de diferentes elementos hidrogenoides sobre superficies metálicas ha sido un tema en estudio desde hace varios años [109, 110, 111, 112, 113, 114] debido a que por un lado esta especie al ser tan liviana es uno de los principales contaminantes de superficies metálicas limpias -y por lo tanto puede ser vehículo de cambios en sus propiedades físicas-, como por sus propias capacidades de almacenamiento sobre estos soportes que permiten absorber grandes cantidades de este gas [115, 116, 117, 118].

4.1. Densidades de estados semielípticas.

Para comenzar el estudio de la adsorción del hidrógeno sobre superficies de aluminio es necesario previamente conocer la DOS del Al. Un estudio realizado con el modelo de enlaces de a pares se ha presentado anteriormente [42], utilizando como DOS para la superficie elipses que cumplen con dos propiedades importantes, una es el ancho de banda ocupada y la otra la cantidad de electrones en la banda de valencia. Sin embargo estas DOS no correspondían a las de la superficie sino a la del bulk [61]. Así por ejemplo, la diferencia entre una superficie de Al(111) y una de Al(001) es simplemente la geometría de la misma, es decir la posición de cada uno de los átomos de aluminio en la red.

Una densidad de estados parcial semielíptica obedece a la fórmula:

$$\rho_i^\sigma(\varepsilon) = \frac{1}{\pi\beta_i} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon - b_i}{2\beta_i}\right)^2}, \text{ verificando } \int \rho_i^\sigma(\varepsilon)d(\varepsilon) = N_i, \quad (4.1)$$

donde N_i es la cantidad de electrones en el orbital i (s , p_x , p_y y p_z en este caso) y b_i y β_i están dados por los valores de energía superior ε_i e inferior ε_{bi} de la banda de valencia correspondiente:

4.1 DOS semielípticas

$$b_i = \frac{1}{2}(\epsilon_i + \epsilon_{bi}), \quad \beta_i = \frac{1}{4}(\epsilon_i - \epsilon_{bi}). \quad (4.2)$$

En la tabla 4.1 se presentan los valores de las propiedades electrónicas elementales que deben cumplir la densidad de estados (parciales) elípticas para el aluminio. Se presentan entonces los parámetros para las pDOS de bulk calculadas por APW (Augmented Plane-Waves method)[61], FIREBALL, y para las superficies Al(111) y Al(001) (primera y segunda lámina superficial) calculadas con FIREBALL.

Tabla 4.1: Parámetros utilizados para las elipses que representan las pDOS.

	Ancho de banda ocupado (H)	Ocupación (electrones)
Bulk Papaconstantopoulos	Orbital s	0.412
	Orbital $p_{(x,y,z)}$	0.309
Bulk FIREBALL	Orbital s	0.427
	Orbital $p_{(x,y,z)}$	0.418
Superficie 111 FIREBALL Lámina superior	Orbital s	0.401
	Orbital $p_{(x,y)}$	0.336
	Orbital $p_{(z)}$	0.243
Superficie 111 FIREBALL Segunda lámina	Orbital s	0.415
	Orbital $p_{(x,y)}$	0.384
	Orbital $p_{(z)}$	0.384
Superficie 001 FIREBALL Lámina superior	Orbital s	0.376
	Orbital $p_{(x,y)}$	0.310
	Orbital $p_{(z)}$	0.323
Superficie 001 FIREBALL Segunda lámina	Orbital s	0.423
	Orbital $p_{(x,y)}$	0.376
	Orbital $p_{(z)}$	0.376

Las densidades de estados del bulk se presentan en la figura 4.1. A la izquierda se tiene la DOS calculada por el FIREBALL y a la derecha se muestra la DOS obtenida por Papaconstantopoulos [61]. El cálculo realizado por medio de FIREBALL compromete los orbitales s y p del aluminio. Con esto queda suficientemente bien definida la densidad de estados hasta el nivel de Fermi como ya se mostró en el capítulo 2. La densidad de estados presentada por Papaconstantopoulos tiene los orbitales s , p y d , sin embargo la cantidad de electrones en el orbital d es de 0.07, lo que permite despreciar esta contribución en los cálculos.

Para las densidades de estados en la figura 4.1 se tiene en negro con línea continua la pDOS del orbital s , en magenta línea continua la pDOS del orbital p . Las líneas discontinuas presentan las elipses de cada uno de los estados (negra orbital s , magenta orbital p), la línea verde muestra el nivel de Fermi. Vemos que la elipse respeta el ancho de banda ocupada y también la cantidad de electrones de cada estado. Encontramos más estados en lo profundo del orbital s para la densidad de estados de Papaconstantopoulos que para la densidad de estados de FIREBALL, y por lo tanto una mayor ocupación en este estado. Contrariamente, la banda p calculada con Fireball es más ancha y consecuentemente su ocupación, mayor. Estas diferencias, si bien no son grandes, pueden alterar los resultados en el cálculo de adsorción.

Las densidades de estados para las superficies Al(111) y Al(001) también son estudiadas en una primera aproximación como elipses tanto para el orbital s como para el orbital p . Los

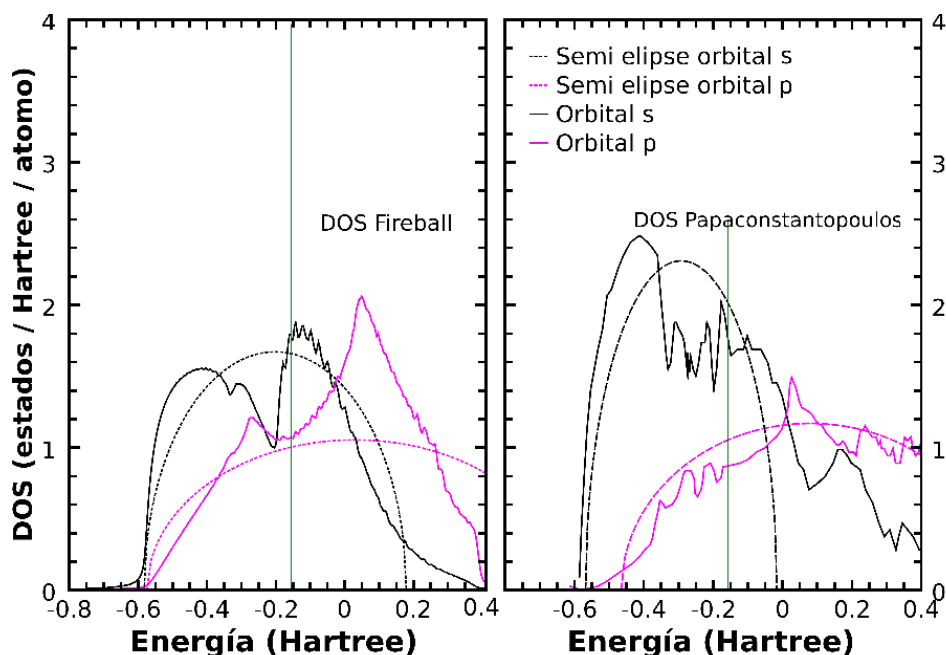


Figura 4.1: Izquierda: DOS de FIREBALL Derecha: DOS del libro de Papaconstantopoulos. En negro línea continua la pDOS del orbital s , en magenta línea continua la pDOS del orbital p . Las líneas discontinuas presentan las elipses de cada uno de los estados (negra orbital s , magenta orbital p). La línea verde marca el nivel de Fermi.

parámetros están dados en la tabla 4.1 y sus estructuras se presentan en las figuras 4.2 y 4.3 respectivamente. Las capas crecen en dirección del eje z , es por esta razón que las densidades de estados son iguales para los orbitales p_x y p_y mientras que para el orbital p_z es diferente. Esto se evidencia más en el ancho de banda y en la cantidad de electrones en la primera capa. Si el estudio continúa a capas más internas, tendremos que finalmente los tres orbitales p serán iguales y estaremos hablando entonces que en esa capa las elipses que las representan son iguales y la densidad de estados será la del bulk, tal como se mostró en el capítulo 2.

En la figura 4.3 se presentan las elipses para las dos primeras láminas de la superficie Al(001). A la derecha se observan las densidades de estados parciales para los orbitales s , p_x , p_y y p_z . Igual que para la superficie Al(111) las pDOS de los orbitales p_x y p_y son iguales ya que el crecimiento se realiza en el eje z . De nuevo para la segunda capa los orbitales p_x y p_y tienen diferencias en la DOS con respecto al orbital p_z , sin embargo notamos que en este caso las elipses son muy similares para los orbitales p , el fondo de banda es el mismo y la cantidad de electrones sólo se diferencia en 0.05.

En las dos secciones siguientes se realizan estudios de la adsorción de un átomo de hidrógeno sobre las superficies de Al(111) y Al(001) utilizando las densidades de estados elípticas (ecuación 4.1) tanto para las superficies Al(111), Al(001) como para el bulk, en este último estudiaremos las diferencias que se tienen entre las densidades de estados calculadas con el FIREBALL y las densidades de estados dadas por Papaconstantopoulos. Finalmente

4.1 DOS semielípticas

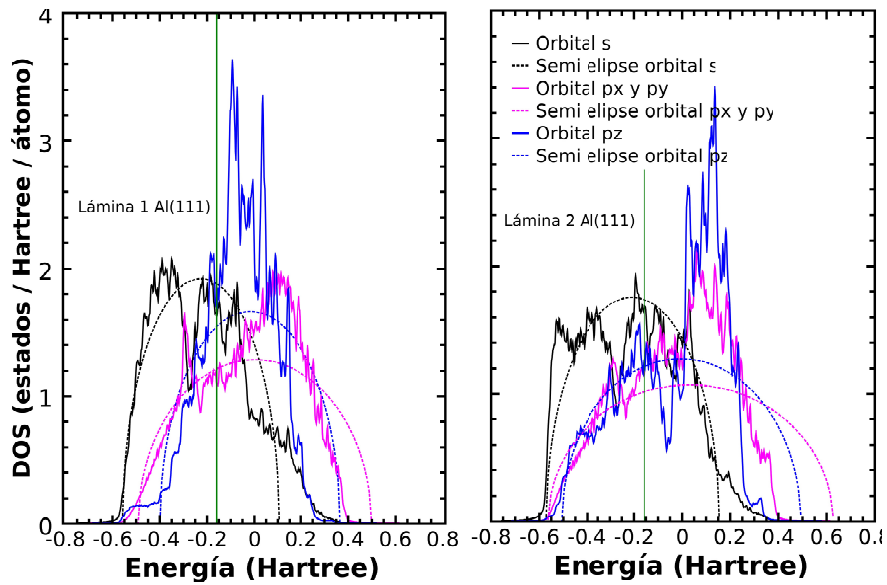


Figura 4.2: Izquierda: primera lámina. Derecha: segunda lámina. Las líneas continuas son las densidades de estados calculadas con Fireball, las líneas discontinuas son las elipses que representan las pDOS del fireball. Negro orbital s , magenta orbital p_x y p_y y azul orbital p_z .

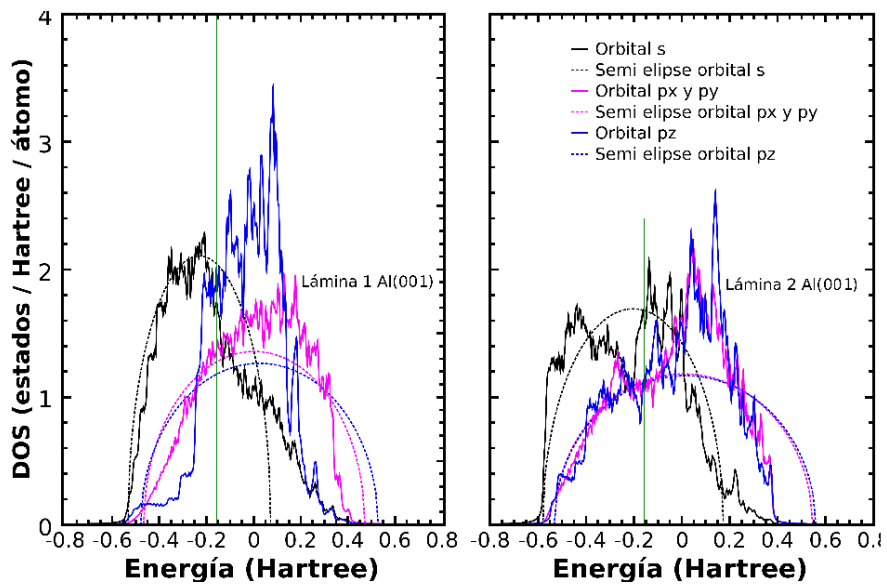


Figura 4.3: Izquierda: primera lámina. Derecha: segunda lámina. Las líneas continuas son las densidades de estados calculadas con Fireball, las líneas discontinuas son las elipses que representan las pDOS del fireball. Negro orbital s , magenta orbital p_x y p_y y azul orbital p_z .

se hará uso de las DOS calculadas con el código FIREBALL y se compararán con las densidades elípticas que usan los parámetros de las DOS de FIREBALL.

4.2. Adsorción de H sobre Al(111)

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos mediante el modelo de enlaces de a pares para el sistema de adsorción H/Al(111), cambiando las DOS desde las elípticas de bulk hasta hacer uso de las DOS calculadas con FIREBALL.

4.2.1. Elipses FIREBALL vs elipses APW

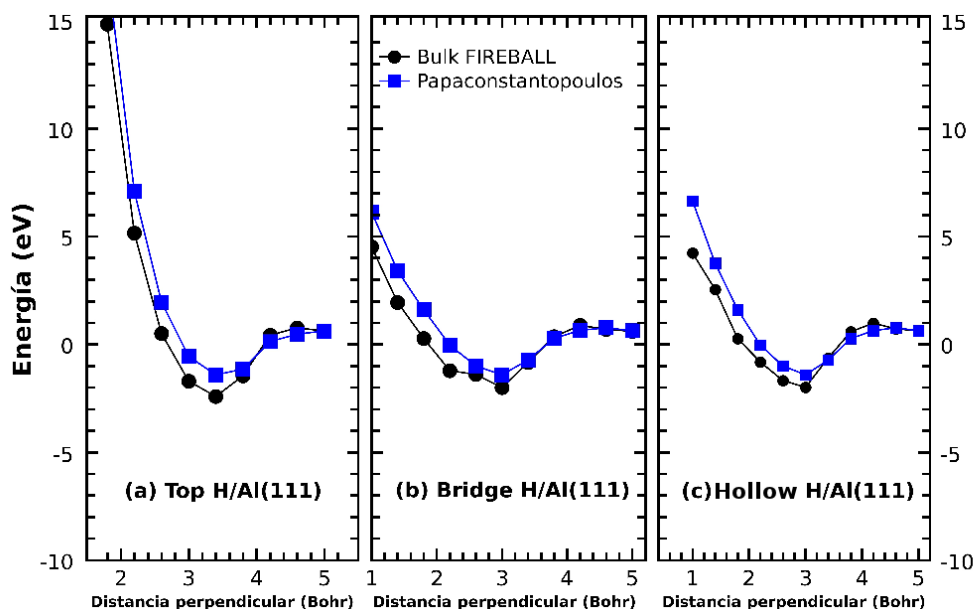


Figura 4.4: Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111). a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio hollow. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la elíptica de FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados utilizada es la elíptica de Papaconstantopoulos.

En la figura 4.4 se presentan los resultados de energía de interacción para la cara cristalina Al(111) en interacción con un átomo de hidrógeno. Las curvas se obtuvieron mediante el modelo de enlaces de a pares y usando una densidad de estados elíptica que representa la densidad de estados del bulk, tanto para la densidad de estados de Papaconstantopoulos como para la densidad de estados obtenida con FIREBALL. En (a) se presenta la adsorción en el sitio top, (b) sitio bridge y (c) sitio hollow. En negro, con círculos, se muestran los resultados con los parámetros correspondientes a la DOS bulk FIREBALL (la misma para todos los átomos de la lámina superior y segunda lámina). En azul, con cuadrados, se muestran los resultados correspondientes al cálculo con los parámetros de la densidad de estados de

Papaconstantopoulos [61].

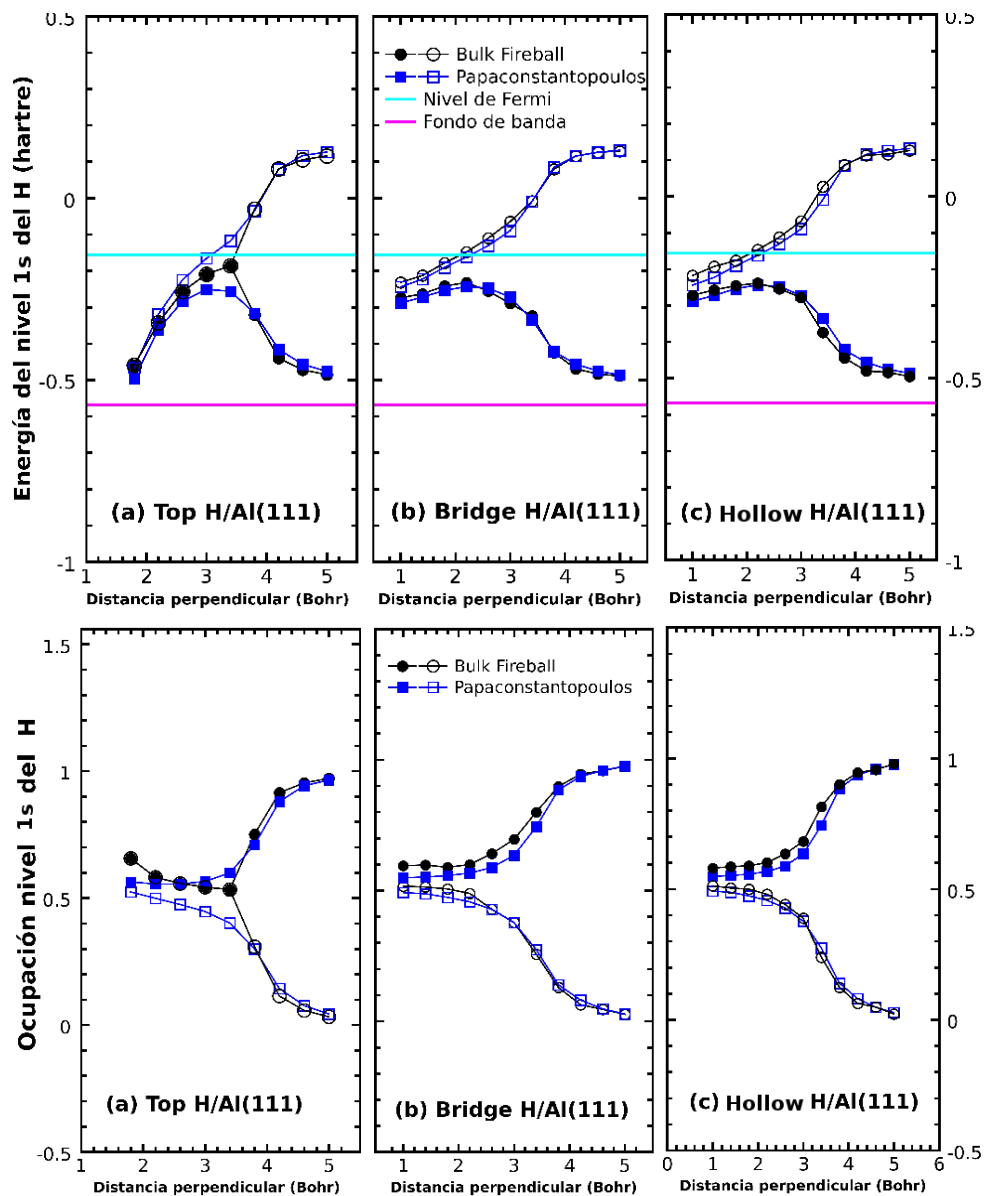


Figura 4.5: Arriba: Curvas de energía de los niveles del H sobre la superficie Al(111) para el estado 1s del H. Abajo: ocupación del nivel del H. a) Posición top, b) posición bridge y c) posición hollow. En negro la curva realizada con la densidad de estados del FIREBALL en azul la densidad de estados de Papaconstantopoulos. Símbolos llenos nivel de ionización, símbolos vacíos nivel de afinidad.

Vemos en la figura 4.4 que en los tres casos, geometrías top, bridge y hollow (en el caso de la superficie Al(111) puede ser hollow fcc o hollow hcp), se tiene que las curvas calcu-

ladas usando las elipses consistentes con cálculos APW son menos ligadas. Observando la tabla 4.1 vemos que la razón de la diferencia se debe a la cantidad de electrones en cada una de las bandas (para el orbital s la DOS de Papaconstantopoulos tiene 0.8 electrones mientras que para la DOS de Fireball se tiene sólo 0.576 electrones) y también cambia el ancho de ocupación de la banda p .

En el sitio top, se puede observar que la diferencia entre los mínimos es de 1 eV. En el sitio bridge (figura 4.4 b) la diferencia entre los dos cálculos es de 0.59 eV, nuevamente siendo más estable para el cálculo con FIREBALL. En el sitio hollow (figura 4.4 c), la diferencia es de 0.58 eV. En todos los casos la posición en distancia del mínimo de energía no parece cambiar por la densidad de estados elíptica utilizada y se ubica alrededor de 3 u.a.

Las energías de adsorción de H sobre la superficie Al(111) muestra entonces algunas diferencias entre las dos densidades de estados trabajadas, estas diferencias pueden llegar a tener importancia en cálculos previos, por ejemplo de corriente electrónica. Ahora veamos que sucede en el átomo de hidrógeno después de interactuar con el sustrato para los tres sitios en estudio, para ello realizamos curvas del cambio de energía de los niveles y la ocupación para el estado activo. Los sitios center (fcc y hcp) serán estudiados más adelante.

En la figura 4.5 arriba, se presentan las curvas de energía de los niveles del H para el estado activo $1s$ del hidrógeno. Para iniciar el cálculo hemos colocado un electrón en el sitio up. a) geometría top, b) geometría bridge y c) geometría hollow. En negro se muestran los resultados obtenidos para la DOS elíptica del bulk calculada con FIREBALL, en azul los resultados obtenidos con la DOS elíptica dada por Papaconstantopoulos, los símbolos llenos muestran los niveles de ionización y los símbolos vacíos los niveles de afinidad. Observamos en el caso top que los niveles se unen para la densidad de estados del FIREBALL, no así para la densidad de estados calculada con APW. Sin embargo, ambos sistemas presentan un comportamiento similar al acercarse el adsorbato a la superficie.

Una información complementaria es la ocupación en el átomo adsorbido. En la figura 4.5 abajo se muestran estas curvas de ocupación para las geometrías a) top, b) bridge y c) hollow. Además, como era de esperar, a la misma distancia a la cual se unieron los niveles, las ocupaciones se igualan.

4.2.2. Elipses bulk FIREBALL vs elipses superficie FIREBALL

Hasta este punto el estudio se ha realizado teniendo en cuenta la densidad de estados elípticas para la adsorción del H/Al(111) que cumplen con las condiciones dadas en la tabla 4.1 para el bulk. Para acercarnos un poco más a la realidad utilizaremos ahora las condiciones de ocupación y ancho de banda para la primera y segunda lámina de la densidad de estados de la superficie Al(111). La diferencia entonces será que según sea la distancia, el H puede interactuar con átomos de la primera o segunda lámina del Al(111) igual que en el caso anterior, pero las densidades elípticas ya no serán iguales sino que corresponderán a los parámetros de la DOS calculada con FIREBALL.

En la figura 4.6 se presentan los resultados de la energía de adsorción del H sobre la superficie de Al(111) para las densidades de estado elípticas que tiene parámetros de bulk calculado con FIREBALL y la densidad de estados de la superficie Al(111) calculada con FIREBALL en aproximación por elipses. Vemos aquí que las curvas calculadas para las tres geometrías

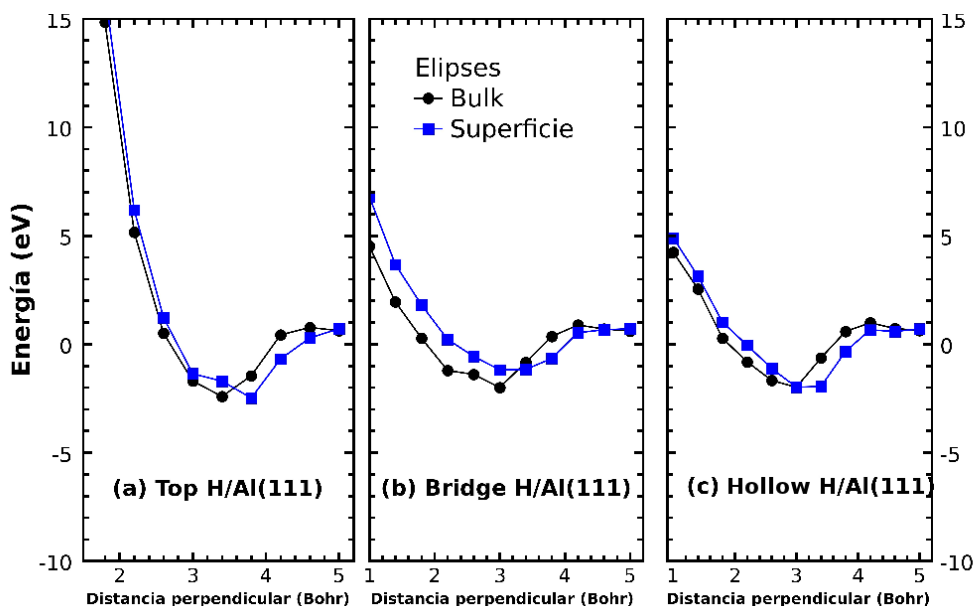


Figura 4.6: Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111). a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio hollow. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de bulk FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados elíptica utilizada es la de la superficie Al(111).

presentan algunas diferencias. En el sitio top, el mínimo en ambos cálculos está posicionado en diferente distancia y la diferencia de energía es de 0.07 eV. En el sitio bridge la diferencia entre las curvas es más notable pero el mínimo se encuentra prácticamente en la misma distancia perpendicular, la diferencia de energía en el mínimo es de 0.81 eV. En el caso de la geometría hollow el mínimo es el mismo y está situado prácticamente en la misma distancia perpendicular.

En la figura 4.7 se muestra arriba la energía del nivel $1s$ del H, abajo la ocupación del nivel $1s$ del hidrógeno. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de bulk FIREBALL y en azul (cuadrados) la densidad de estados elíptica utilizada es la de la superficie Al(111). El nivel de Fermi se muestra con una línea azul y el fondo de banda con una línea magenta. En los tres casos los niveles de ionización resuenan con la banda de valencia, mientras que los niveles de afinidad comienzan a resonar con esta banda a medida que se acerca el adsorbato al sustrato.

En la figura 4.7 abajo se muestra la ocupación del sistema, se observan algunas diferencias entre las dos densidades de estados utilizadas para las tres posiciones en estudio. En el caso a) geometría top, las diferencias son más notorias ya que la ocupación para la DOS de bulk se iguala en 1 electrón alrededor de los 3.4 Å para espines up y down, luego de esto y a medida que el adsorbato se acerca a la superficie la ocupación aumenta a 1.3 electrones. Sin embargo, para la DOS de superficie Al(111) no se llega a igualar la ocupación de espines up y down. La adsorción en los sitios bridge figura 4.7 abajo b), y hollow 4.7 abajo c), la diferencia entre las DOS es más leve. La ocupación del sistema para estas dos geometrías

4. Modelo de enlaces de pares

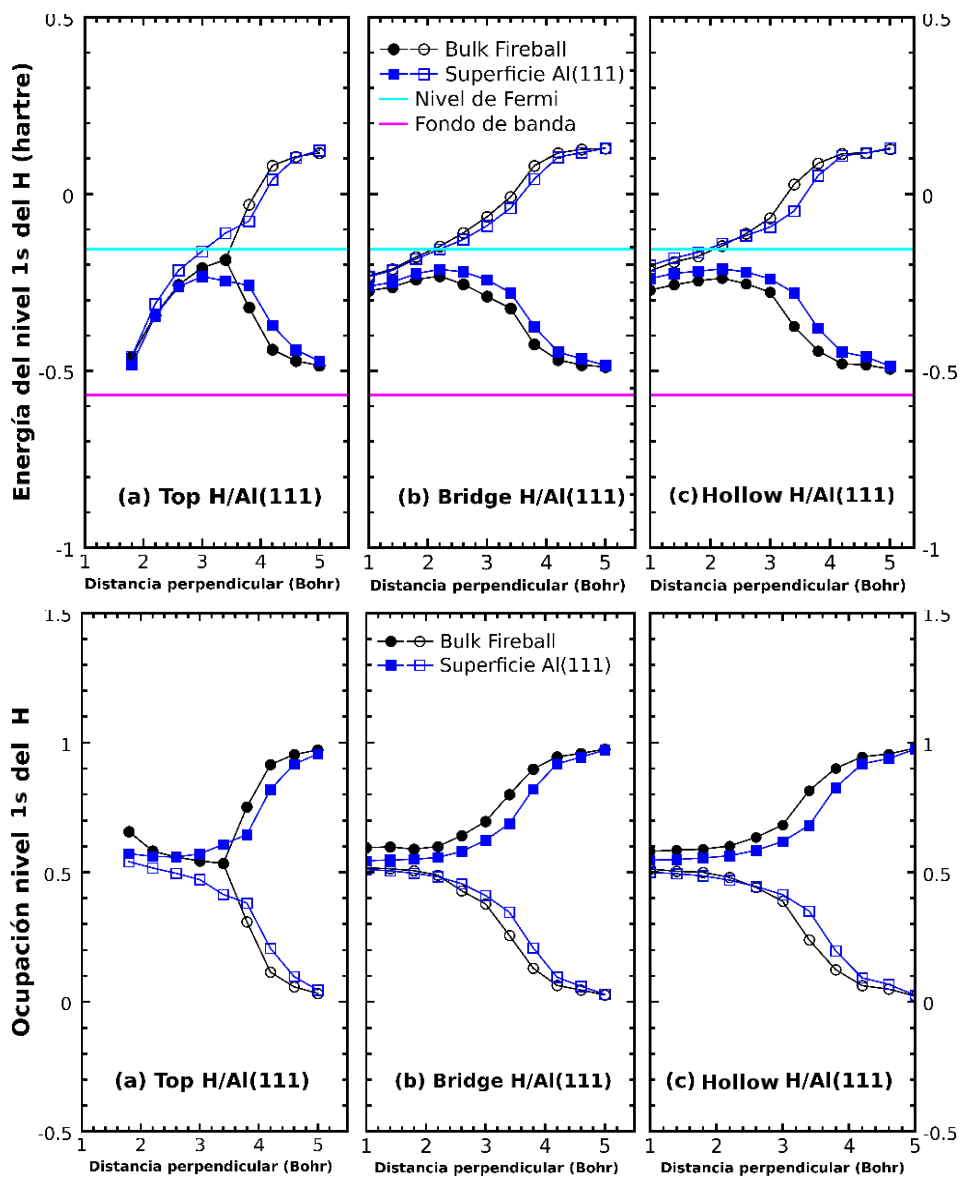


Figura 4.7: Arriba: Curvas de energía de nivel 1s del H sobre la superficie Al(111). Abajo: Ocupación del nivel 1s del H. a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio hollow. En negro (círculos) la densidad de estados elíptica utilizada es la de bulk FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados elíptica utilizada es la de la superficie Al(111).

calculada con la DOS de superficie tiene una diferencia menor que la calculada con la DOS del bulk a medida que el hidrógeno se acerca al Al(111).

4.2.3. Elipses FIREBALL vs DOS FIREBALL, superficies

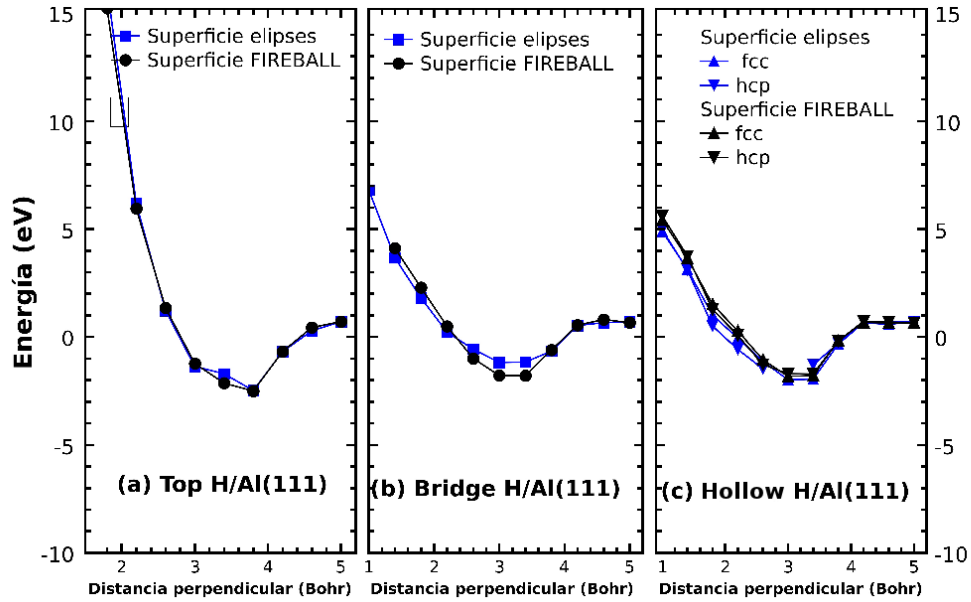


Figura 4.8: Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111). a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio hollow. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de la superficie Al(111). En azul (cuadrados) la densidad de estados utilizada es la del bulk, ambas calculadas con FIREBALL.

En la figura 4.8 se presentan las curvas de energía de adsorción en negro para la DOS de la superficie y en azul la DOS del bulk en ambos casos la que calculamos con FIREBALL. Se presentan los tres sitios a) top, b) bridge y c) hollow, teniendo que el cambio más importante se encuentra para la geometría bridge, ya que la diferencia entre los mínimos es de ≈ 0.6 eV. En la posición top no se tiene un cambio notable en el mínimo de energía, el cual está posicionado en -2.48 eV. Las curvas en el sitio hollow muestran que las calculadas con la DOS de la superficie Al(111) son más estables, donde el sitio fcc hollow es el que presenta el mínimo más estable.

En la figura 4.9 arriba se presenta la energía del nivel activo ($1s$) del hidrógeno para las geometrías a) top, b) bridge y c) hollow. El rango de energía entre el nivel de Fermi y el fondo de banda está marcado entre las líneas azul y magenta. El nivel de ionización es resonante con esta banda, mientras que el nivel de afinidad comienza a resonar a medida que el adsorbato se acerca a la superficie. En todos los casos observamos que para las superficies calculadas con la DOS semi-elíptica los niveles de ionización tienen energías más internas, por lo tanto, se ve una diferencia entre niveles de ionización y de afinidad para los dos tipos de DOS.

En la figura 4.9 abajo se presenta la ocupación de las diferentes geometrías a) top, b) bridge y c) hollow. Para la situación de adsorción en la geometría top vemos que estando muy cerca de la superficie de Al(111) se tiene una diferencia, ya que la cantidad de electrones en la curva realizada con la DOS de la superficie es mayor que la realizada con las elipses para

4. Modelo de enlaces de pares

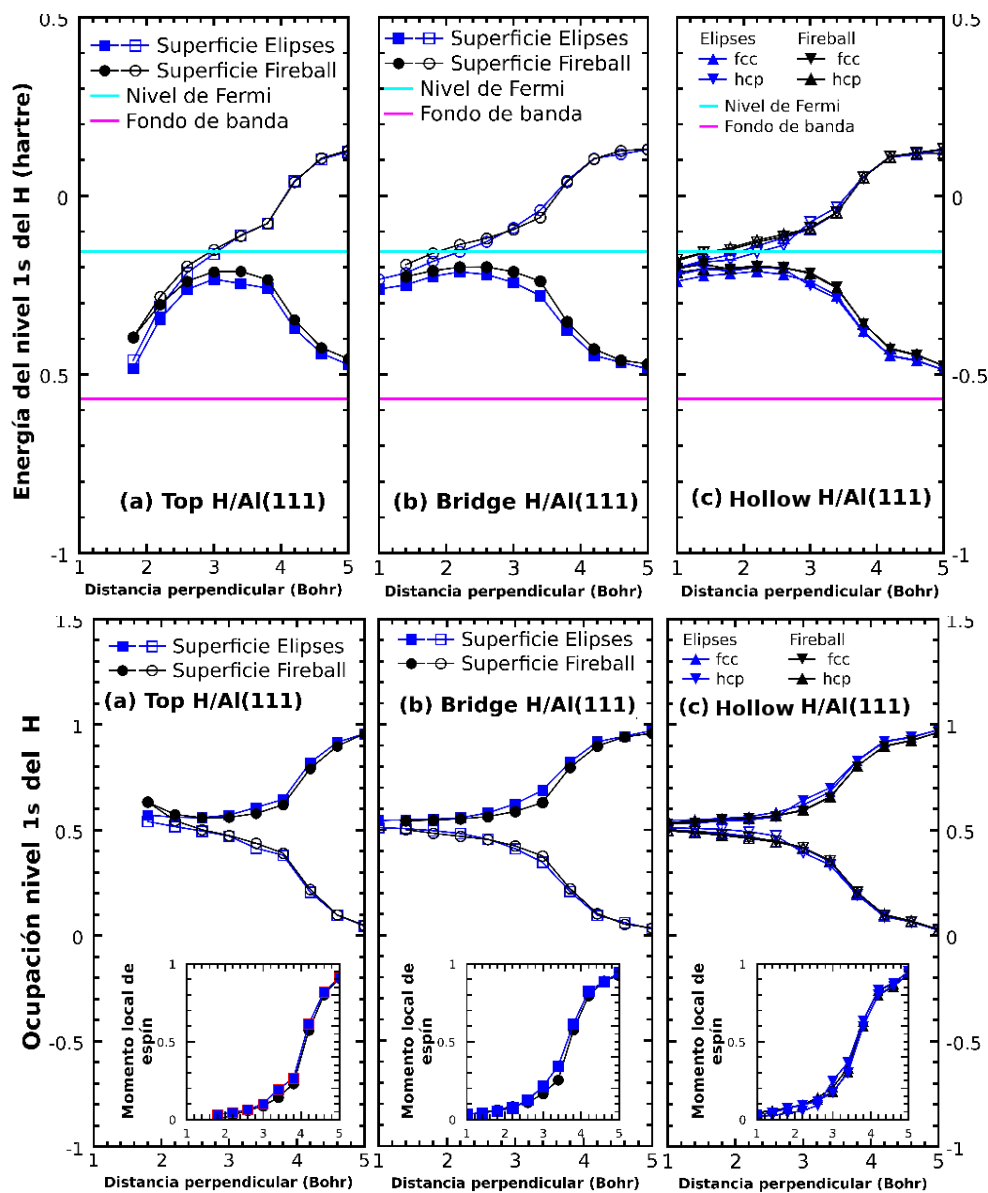


Figura 4.9: Arriba: Curvas de energía de nivel 1s del H sobre la superficie Al(111). Abajo: Ocupación del nivel 1s del H. a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio hollow. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de bulk FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados elíptica utilizada es la de la superficie Al(111).

esta DOS. Durante el resto de la curva no se tiene mayor diferencia. En el recuadro interno observamos el momento local de espín, el cual está definido como la diferencia entre la ocupación de los electrones up menos los electrones down.

En el caso de la adsorción en el sitio bridge (figura 4.9 b, abajo) las diferencias entre am-

bos cálculos es mínima, igual se observa en el recuadro interno del momento local de espín. Para el sitio hollow (figura 4.9 c), se tienen dos situaciones, el sitio hollow-fcc y el sitio hollow-hcp. El triángulo hacia arriba muestra el sitio fcc y el triángulo hacia abajo muestra el sitio hcp. Energéticamente se vio que la situación hollow fcc es la más estable, sin embargo esta diferencia no es notable en las curvas de energía del nivel $1s$ del hidrógeno y tampoco en las curvas de ocupación, es por esto que el momento local de espín no tiene diferencias interesantes para este sistema. Para el caso de la ocupación del nivel $1s$ del hidrógeno observamos que no existen diferencias notables entre los cálculos de superficie de elipse y de la superficie con DOS FIREBALL, esto nos muestra que para realizar análisis de población en estos sistemas la DOS elíptica es tan buena como la DOS completa con toda su estructura.

4.2.4. Análisis de resultados

En las secciones anteriores de este capítulo hemos estudiado el cambio de las curvas de energía de adsorción de H sobre Al(111) para diferentes densidades de estados, elípticas de bulk y superficie y con las densidades de estados calculadas con el programa FIREBALL, en la tabla 4.2 se tiene un compendio de los mínimos para cada caso.

Tabla 4.2: Mínimos encontrados con las diferentes densidades de estados usadas en el estudio de adsorción de H sobre Al(111). La distancia está dada en bohr y la energía en eV. Se incluyen resultados teóricos de otros autores.

	Top Distancia, energía	Bridge Distancia, energía	Hollow - fcc Distancia, energía
DOS Elíptica APW	3.4, -1.41	3.0, -1.40	3.0, -1.41
DOS Elíptica bulk FIREBALL	3.4, -2.41	3.0, -2.00	3.0, -1.98
DOS Elíptica Superficie	3.8, -2.50	3.4, -1.16	3.0, -1.82
DOS Superficie FIREBALL	3.4, -2.50	2.6, -1.80	3.0, -2.00
TD-DFT [112]	- , -	- , -	- , -1.86
TD-DFT [113]	3.1, -1.87	- , -	- , -
VASP [117]	- , -	- , -	- , -2.03
DFT-LSD [119]	2.9, -1.9	2.0, -1.9	1.9, -1.9

Entre los resultados hallados en este trabajo, el mínimo de energía para la adsorción de hidrógeno sobre Al(111) en el sitio top varía entre 1.41 eV y 2.50 eV (ver tabla 4.2). Igualmente en la tabla 4.2 se muestran resultados que fueron realizados con diferentes aproximaciones utilizando como base la DFT. Para el sitio top encontramos dos tipos de cálculo. Uno de ellos ha sido realizado por medio de DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) [113], el mínimo está ubicado en 1.87 eV, y por medio de DFT-LSD [119] el mínimo es de 1.9 eV. En nuestro caso la comparación la realizamos directamente con el cálculo realizado con la mejor DOS, es decir la DOS de superficie FIREBALL, el cual presenta un mínimo de 2.50 eV.

En el sitio bridge con DFT-LSD [119] se tiene un mínimo de 1.9 eV. Nuestros cálculos dan un rango entre 1.15 y 2.00 eV, con la DOS de superficie tenemos el mínimo en 1.16 eV.

En el caso del sitio hollow-fcc el rango de energía hallado en nuestro trabajo es de 1.41 eV a 2.00 eV (ver tabla 4.2). Cálculos realizados con TD-DFT [112] muestra el mínimo en 1.86 eV. El trabajo realizado con DFT-LSD [119] presenta el mínimo en 1.9 eV, mientras que

los realizados con VASP [117] muestran el mínimo en 2.03 eV, mostrando también que el sitio de adsorción hollow-fcc es más estable que el sitio hollow-hcp en 0.14 eV. En nuestro cálculo encontramos que la diferencia entre los sitios fcc y hcp cuando la densidad de estados es realizada por medio de elipses es de 0.07eV. Sin embargo, al utilizar la densidad de estados de la superficie haciendo uso de toda la estructura electrónica la diferencia es de 0.12 eV (figura 4.8 c)). El mínimo para el hollow fcc teniendo la DOS de la superficie es de 1.82 eV. En este caso, podríamos decir que la estructura de la densidad de estados es importante para encontrar el mínimo de energía y el sitio más estable. De esta manera mostramos que nuestros resultados son muy buenos y son comparables con cálculos mucho más sofisticados, complejos y demandantes en tiempo y recursos.

En la figura 4.10 se compara la ocupación por espín obtenida en la referencia [116] para el estado $1s$ del átomo de hidrógeno, haciendo uso de la TD-DFT con nuestros resultados obtenidos por FIREBALL. En este trabajo a los 2.6 Å no se distingue entre espines up y down y la población electrónica para cada uno es de 0.6 electrones. En nuestros cálculos si bien no se tiene una pérdida total de la polarización de espín, en esta distancia la diferencia es mínima y la población electrónica es para ambos tipos de espín alrededor de 0.5 electrones. Al acercarse más el átomo de hidrógeno a la superficie encontramos que la población electrónica aumenta.

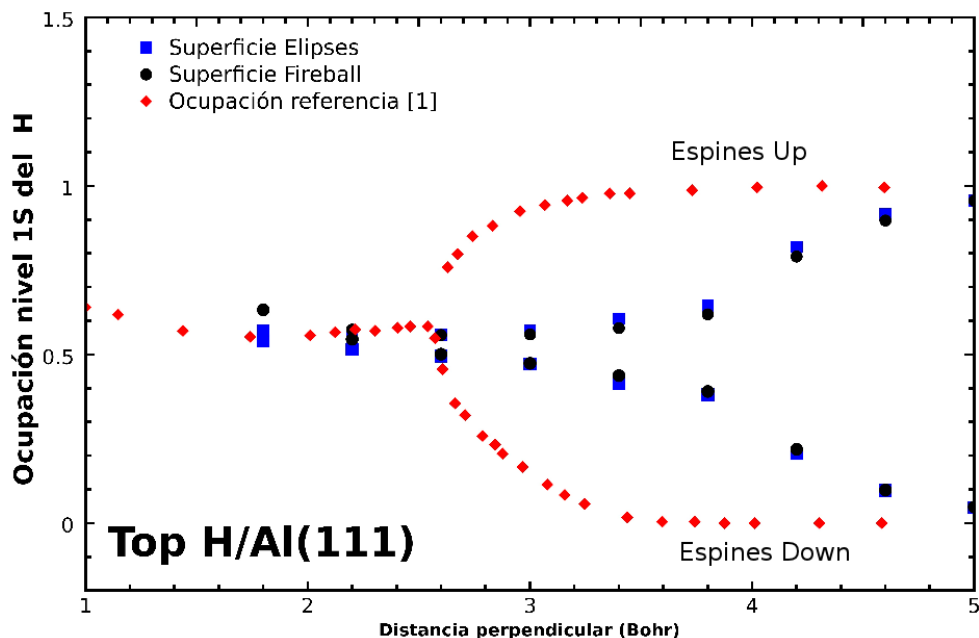


Figura 4.10: Curva de ocupación para el sistema Al(111) posición top, trabajo realizado por medio de TD-DFT, trabajo realizado para espines up y down.

4.3. Adsorción de H sobre Al(001)

Realizamos ahora el estudio de adsorción del hidrógeno sobre la superficie Al(001). En este caso los sitios de adsorción y el número de vecinos que vamos a considerar son: top con un mínimo de 1 vecino, bridge con un mínimo de 2 vecinos y center con un mínimo de 4 vecinos.

4.3.1. Elipses FIREBALL vs elipses APW

En la figura 4.11 se presentan los resultados de la energía de interacción para el sistema H/Al(001). Las curvas están realizadas con densidades de estados elípticas que representa por un lado la densidad de estados del bulk calculada por APW [61], y por otro lado la densidad de estados obtenida con FIREBALL, tal como se trabajó para la superficie Al(111) en la sección anterior. En 4.11(a) se presenta la curva de adsorción en el sitio top, 4.11(b) sitio bridge y 4.11(c) sitio center. En negro, con círculos, se muestran los resultados con los parámetros correspondientes a la DOS bulk FIREBALL (la misma para todos los átomos de la lámina superior y segunda lámina). En azul, con cuadrados, se muestran los resultados correspondientes al cálculo con los parámetros del cálculo con APW.

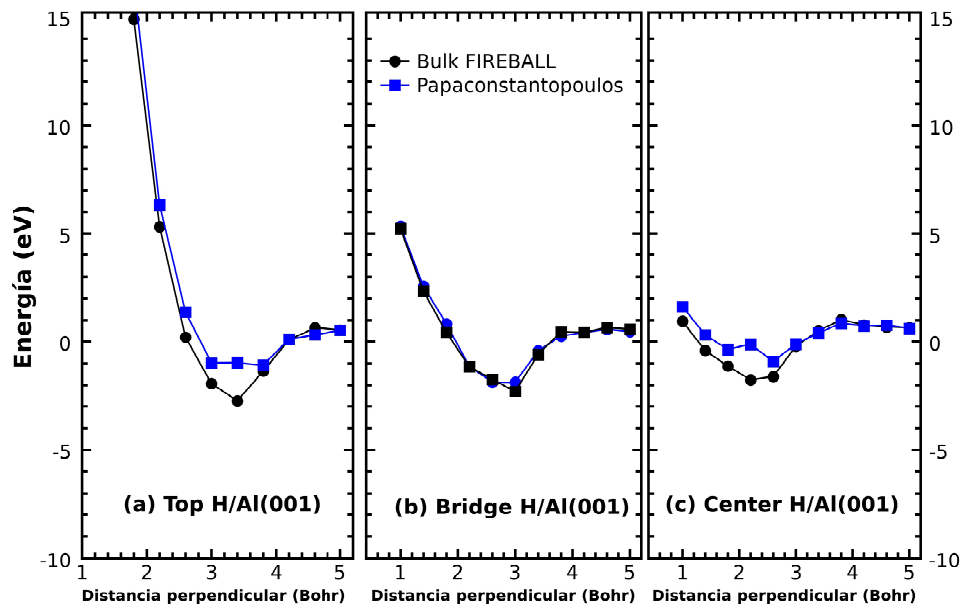


Figura 4.11: Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(001). a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio center. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la elíptica de FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados utilizada es la elíptica de Papaconstantopoulos.

Vemos en la figura 4.11 que en los tres casos, geometrías top, bridge y center, se tiene que las curvas calculadas usando las elipses consistentes con cálculos APW son menos ligadas. En todos los casos la posición en distancia del mínimo de energía no parece cambiar por la

densidad de estados elíptica utilizada. Observando la tabla 4.1 vemos que la razón de la diferencia se debe a la cantidad de electrones en cada una de las bandas (para el orbital s la DOS de Papaconstantopoulos tiene 0.8 electrones mientras que para la DOS de Fireball se tiene sólo 0.576 electrones) y al ancho ocupado de la banda p , tal como se observó en la superficie Al(111).

En el sitio top, se observa que la diferencia entre los mínimos de la figura 4.11 es cercano a los 2 eV. A medida que el adsorbato se acerca a la superficie se tiene que la energía de interacción es también mayor para el cálculo con densidad de estados con APW. En el sitio bridge (figura 4.11 b) el mínimo encontrado está localizado a una distancia de 3 bohr. Las curvas son más parecidas que en la posición top con una diferencia entre los dos cálculos de 0.42 eV, siendo nuevamente más estable la curva obtenida con la densidad de estados elíptica que tiene los parámetros del bulk calculada con el FIREBALL. En el sitio center (figura 4.11 c), la diferencia entre los dos mínimo es de 0.70 eV. En general para esta superficie, Al(001) la diferencia entre los mínimos de cada posición es mayor que para la superficie Al(111).

Las energías de adsorción de H sobre la superficie Al(001) al igual que para la superficie Al(111) parecen entonces responder a la diferencia entre las dos densidades de estados trabajadas, es decir a los anchos de banda y a la ocupación de las semi elípses. Siguiendo con el estudio como se hizo en la sección anterior se muestra ahora las curvas de del cambio de energía de los niveles y la ocupación para el estado activo del H, $1s$.

En la figura 4.12 arriba, se presentan las curvas de las energías de los niveles de ionización y de afinidad del H. Inicialmente un electrón se colocó en el sitio up. 4.12 a) geometría top, 4.12 b) geometría bridge y 4.12 c) geometría center. En negro se muestran los resultados obtenidos con la DOS elíptica del bulk calculada con FIREBALL, en azul los resultados obtenidos con la DOS elíptica dada por Papaconstantopoulos, los símbolos llenos muestran los niveles de ionización y los símbolos vacíos los niveles de afinidad. La línea celeste está marcando el nivel de Fermi, mientras que la línea magenta el fondo de banda. Es importante aclarar que las dos densidades de estados tienen un fondo de banda diferente y se ha marcado el fondo de banda de mayor energía entre las dos densidades de estados. Tanto para el sitio top como para el sitio bridge tenemos niveles de afinidad en las distancias más cercanas a la superficie que resuenan con la banda de valencia, esto no sucede con la geometría center. En este caso, todos el nivel de afinidad resuenan con la banda de conducción.

Revisando la ocupación (figura 4.12, abajo), existe una diferencia entre los cálculos realizados con las diferentes DOS semi-elípticas a medida que las distancias son más cercanas a la superficie, en el caso del sitio top, (figura 4.12 a) abajo), la DOS de bulk FIREBALL lleva a un aumento de la ocupación a medida que el adsorbato se acerca a la superficie. En el sitio bridge 4.12 b), se observa que al trabajar con la DOS dada por APW la ocupación a medida que el adsorbato se acerca a la superficie se va igualando a 0.5 electrones por nivel. En el caso del sitio hollow 4.12 c) las ocupaciones obtenidas con ambos cálculos de la DOS son más parecidas en términos generales.

Siguiendo con lo estudiado en la sección anterior se utilizará ahora las condiciones de ocupación y ancho de banda para aproximar con densidades de estados semi-elípticas las densidades de estados de la superficie Al(001) para la primera y segunda lámina calculadas con FIREBALL (figura 4.3). La diferencia entonces será que de acuerdo a la distancia, el H puede interactuar con átomos de la primera o segunda lámina del Al(111) igual que en el caso

4.3 Adsorción de H sobre Al(001)

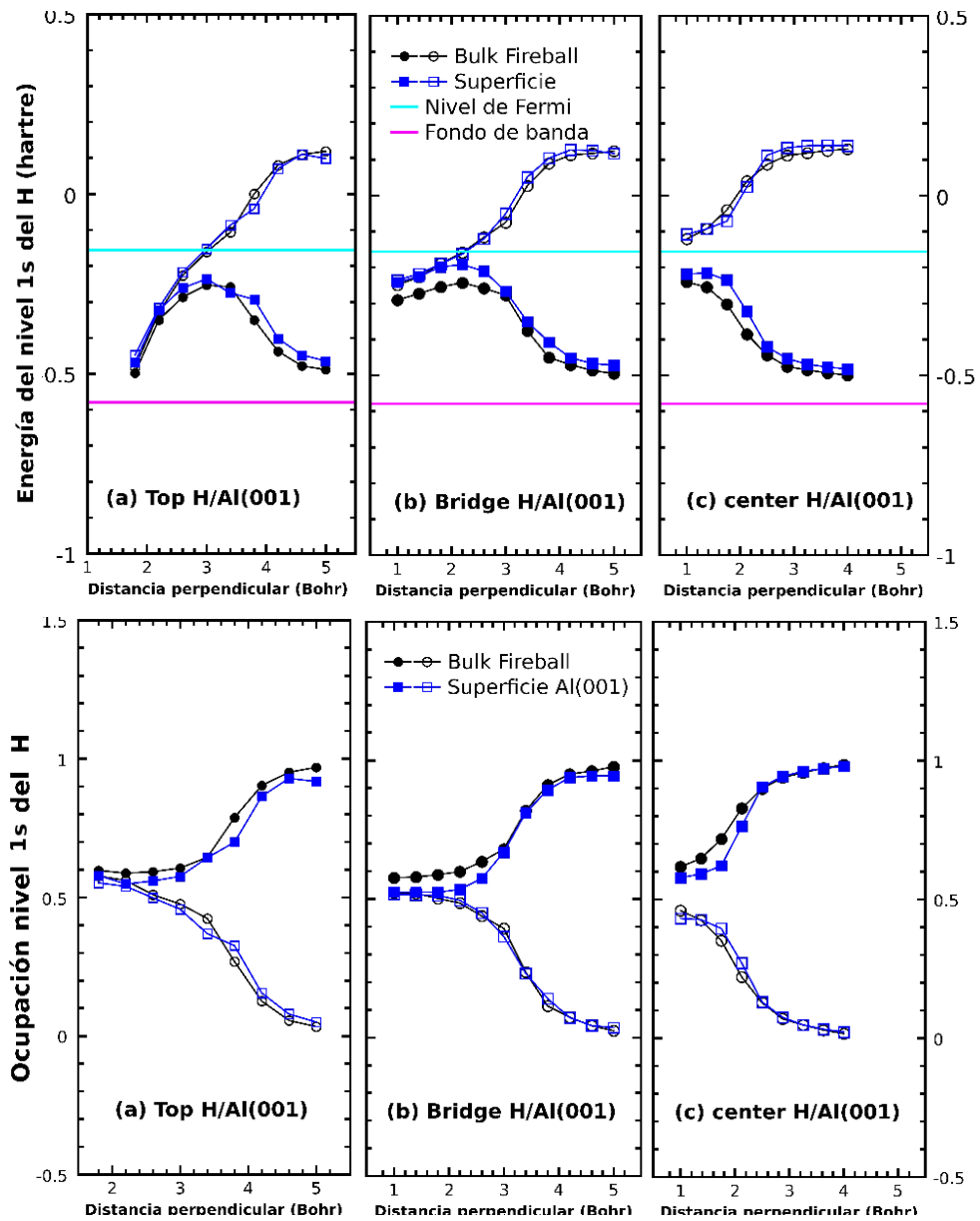


Figura 4.12: Arriba: Curvas de energía de los niveles del H sobre la superficie Al(001) para el estado 1s del H. Abajo: ocupación del nivel del H. a) Posición top, b) posición bridge y c) posición center. En negro la curva realizada con la densidad de estados del FIREBALL, en azul la densidad de estados de Papaconstantopoulos. Símbolos llenos nivel de ionización, símbolos vacíos nivel de afinidad.

anterior, pero con densidades elípticas diferentes.

4.3.2. Elipses bulk FIREBALL vs elipses superficie FIREBALL

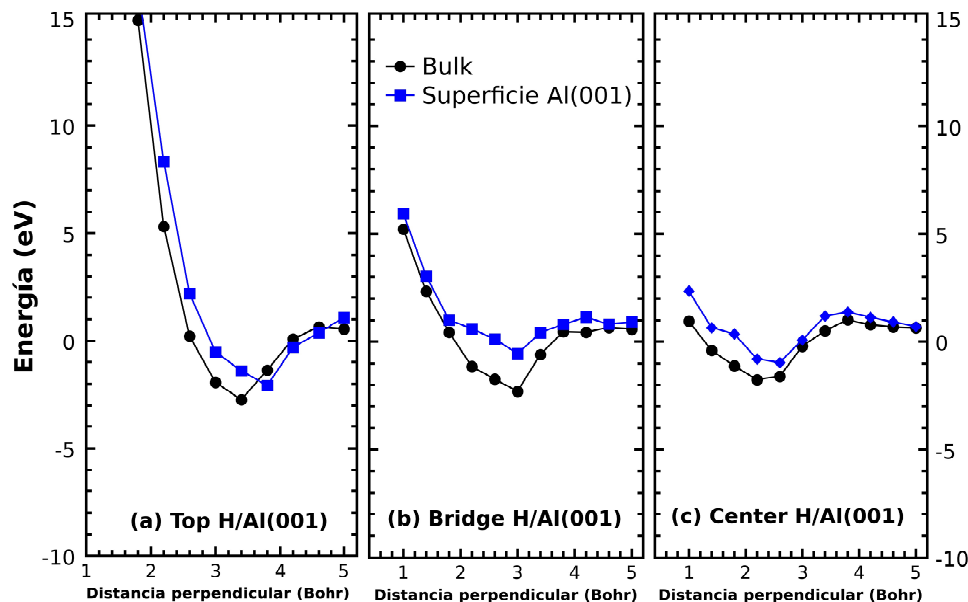


Figura 4.13: Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(001). a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio center. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de bulk FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados elíptica utilizada es la de la superficie Al(001).

En la figura 4.13 se presentan los resultados de la energía de adsorción del H sobre la superficie de Al(001) para las densidades de estado elípticas con parámetros de bulk calculado con FIREBALL y la densidad de estados elíptica con los parámetros obtenidos del cálculo FIREBALL para cada una de las láminas. Vemos aquí que las curvas calculadas para las tres geometrías presentan diferencias. En el sitio top (figura 4.13 a)), el mínimo en ambos cálculos está posicionado en diferente distancia y la diferencia de energía es de 0.68 eV, la diferencia obtenida en la superficie Al(111) para el mismo sitio era de 0.07 eV. En el sitio bridge (figura 4.13 b)) la diferencia entre las curvas es más notable pero el mínimo se encuentra en la misma distancia perpendicular, la diferencia de energía en el mínimo es de 1.73 eV. En el caso de la geometría center (figura 4.13 c)) el mínimo tiene una diferencia de 0.83 eV, en la superficie Al(111) no existía diferencia para el mínimo al cambiar las densidades de estados.

En la figura 4.14 se muestra arriba la energía de los niveles y abajo la ocupación. En negro (círculos) la DOS semi-elíptica de bulk FIREBALL y en azul (cuadrados) la DOS semi-elíptica de la superficie Al(111) para cada lámina. El nivel de Fermi está en 0.156 eV. Vemos entonces que la energía del nivel de hidrógeno tiene un comportamiento diferente en cada uno de los casos estudiados. Para la geometría top (figura 4.14 a), arriba) y bridge (figura 4.14 b), arriba) al acercarse el adsorbato a la superficie resuena el nivel de afinidad con el nivel de Fermi, mientras que en el caso de la geometría center (figura 4.14 c), arriba) esto no sucede y los niveles de afinidad aparecen por encima del nivel de Fermi.

4.3 Adsorción de H sobre Al(001)

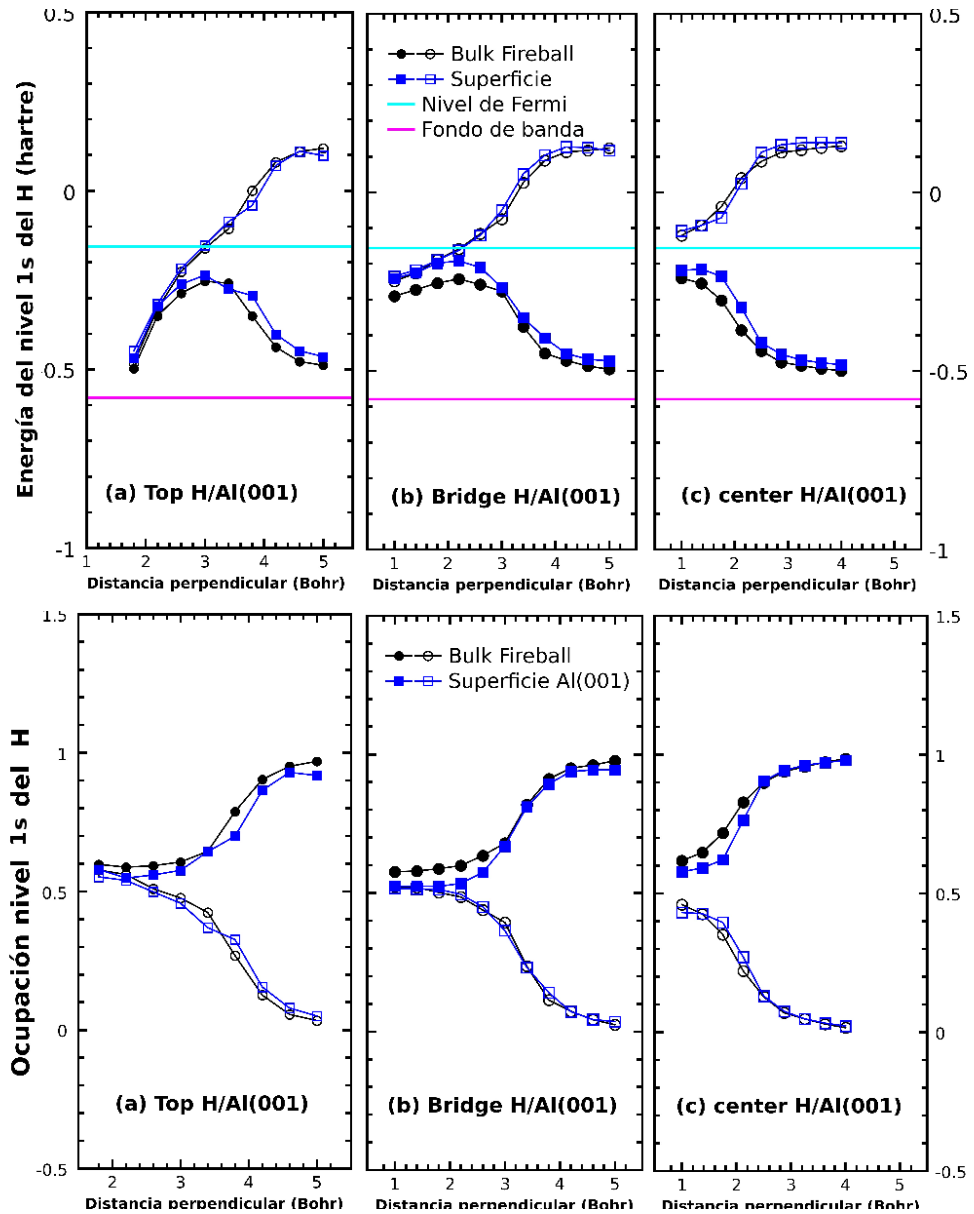


Figura 4.14: Arriba: Curvas de energía de nivel 1s del H sobre la superficie Al(001). Abajo: Ocupación del nivel 1s del H. a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio center. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de bulk FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados elíptica utilizada es la de la superficie Al(001).

En la figura 4.14 abajo, se muestra la ocupación del nivel. En el caso de la DOS elíptica de superficie para la geometría bridge (figura 4.14 b, abajo) las ocupaciones se igualan a 0.5 electrones muy cerca de la superficie. En el caso de la DOS elíptica de bulk la diferencia entre

la ocupación del nivel de ionización y afinidad es de 0.05 electrones.

En la geometría top (figura 4.14 a, abajo) en ambos casos (DOS elíptica para bulk y superficie) se tiene un incremento en la ocupación en alrededor de 0.1 electrones sin llegar a unirse las dos ocupaciones. En el caso de la DOS elíptica para bulk se tiene en la menor distancia calculada una diferencia de 0.027 electrones y en el caso de la DOS elíptica para la superficie esta diferencia de ocupación es de 0.04.

En el caso de la geometría center (figura 4.14 c, abajo) no se iguala la ocupación de los niveles y es mucho más notoria su diferencia. Para la curva con densidad de estados elíptica de superficie se tiene que la diferencia es de 0.14 electrones, mientras que para la curva con densidad de estados elíptica de bulk la diferencia de de 0.16 electrones.

4.3.3. Elipses FIREBALL vs DOS FIREBALL, superficies

Finalmente estudiamos las curvas realizadas con la aproximación elíptica de la densidad de estados para la superficie y con la densidad de estados tal cual se calcula con FIREBALL, es decir que tendremos en cuenta toda la estructura de la densidad de estados. Las curvas de energía de adsorción se presentan en la figura 4.15.

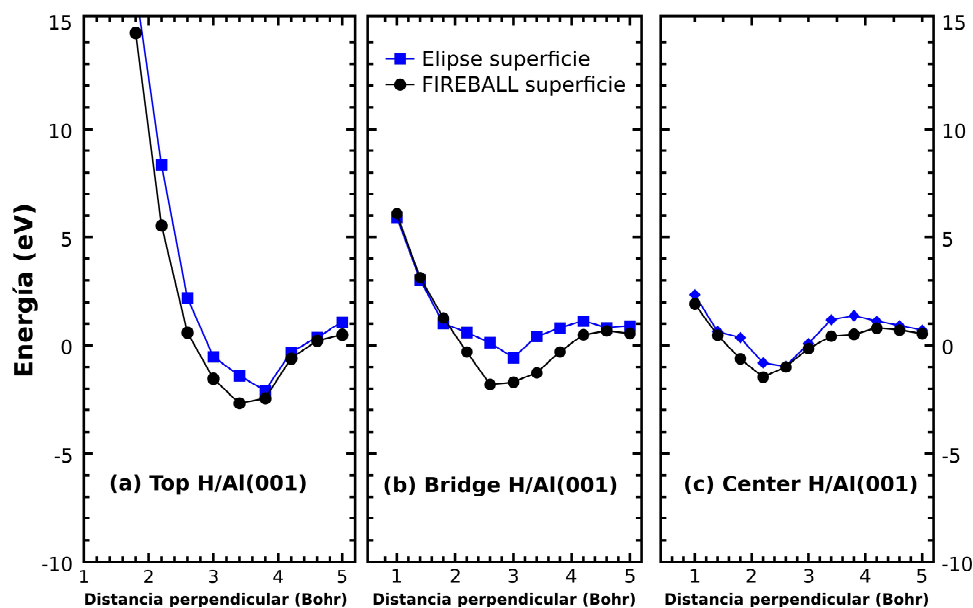


Figura 4.15: Curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(111). a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio center. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de superficie aproximada por elipses. En azul (cuadrados) la densidad de estados utilizada es la de la superficie Al(001) FIREBALL.

Vemos en la figura 4.15 a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio center) que la curva de energía en los tres sitios tiene diferencias notables, son más estables las curvas calculadas con

4.3 Adsorción de H sobre Al(001)

la densidad de estados del FIREBALL teniendo en cuenta toda la estructura. La mayor diferencia la encontramos en la geometría bridge.

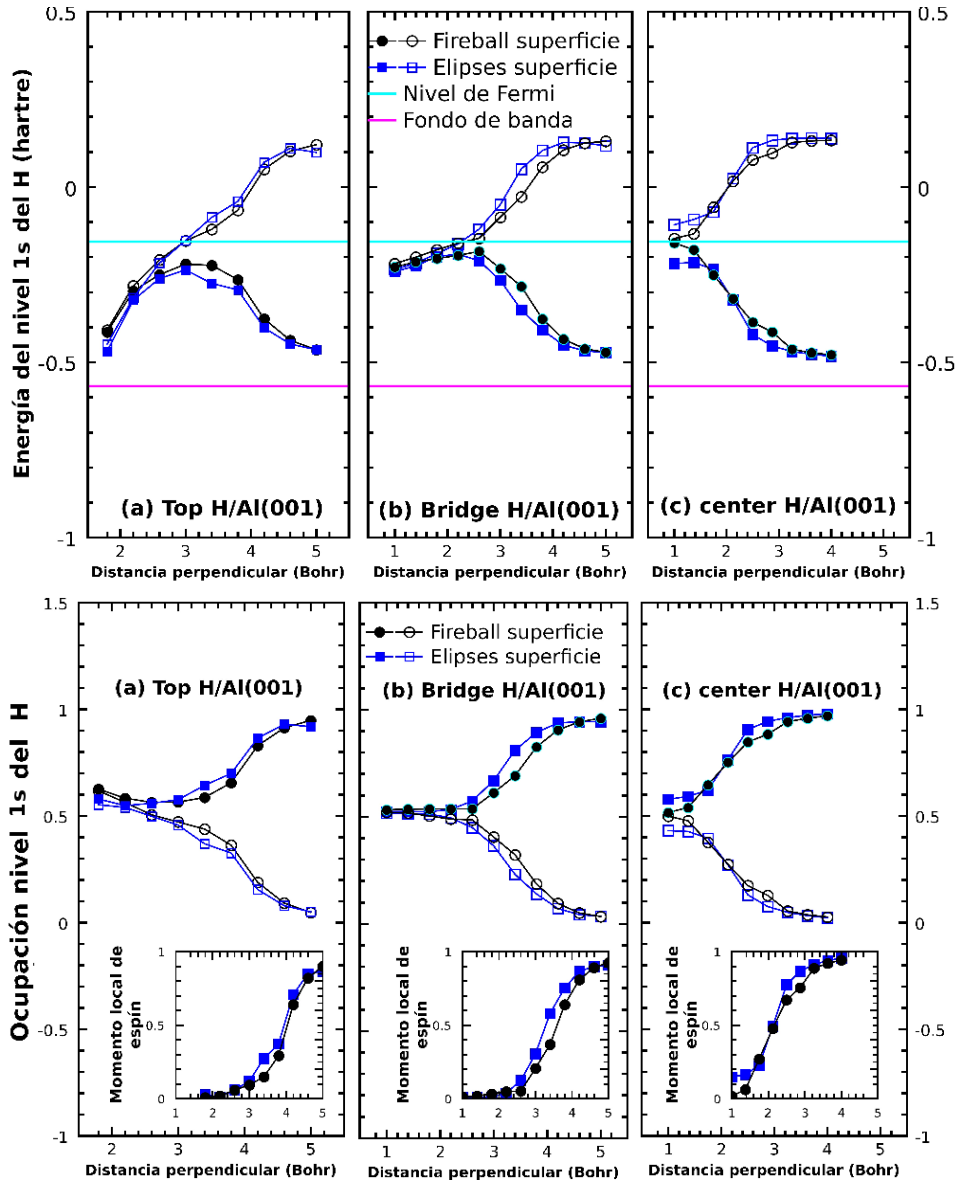


Figura 4.16: Arriba: Curvas de energía de nivel 1s del H sobre la superficie Al(001). Abajo: Ocupación del nivel 1s del H. a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio center. En negro (círculos) la densidad de estados utilizada es la de bulk FIREBALL. En azul (cuadrados) la densidad de estados elíptica utilizada es la de la superficie Al(001).

En el caso de las figuras de energía de los niveles y de la ocupación 4.16, vemos que

para el sitio top (figura 4.16 a, arriba) y center (figura 4.16 c, arriba)) los comportamientos de las curvas de energía y de ocupación son parecidos. Con ambas densidades de estados se tiene que a distancias cercanas a la superficie los niveles de afinidad resuenan con la banda de valencia. Una observación interesante es que en el sitio center los niveles de ionización y afinidad resuenan con el nivel de Fermi a distancias cercanas entre el hidrógeno y la superficie, esto con la densidad de estados de la superficie con toda su estructura electrónica.

En el caso de la ocupación (figura 4.16, abajo), vemos algunas diferencias, estas diferencias son más notables si estudiamos el momento local de espín (cuadros insertados en la figura 4.16 abajo). Se observa que el momento local de espín para las gráficas realizadas con la DOS de la superficie que tiene toda la estructura electrónica decaen más rápidamente, lo cual muestra que la diferencia de la ocupación entre los niveles con esta DOS es menor que con la DOS de superficie parametrizada a elipse. Para la geometría top (figura 4.16 a), abajo) observamos que a medida que el adsorbato se acerca a la superficie la población de electrones aumenta, algo similar ocurre con la superficie Al(111). En cuanto a la geometría bridge (figura 4.16 b), abajo) la ocupación cerca de la superficie es de 0.5 electrones.

En el caso de la geometría center (figura 4.16 c), abajo) encontramos una anomalía en el caso de las densidades de estados semi-elípticas con parámetros de la DOS del FIREBALL (línea azul) ya que el momento de espín no se acerca a cero, la diferencia entre espines up y espines down es de casi 0.1 electrones. Esto no sucede con la DOS del FIREBALL, donde se ve que la diferencia entre espines es casi cero.

4.3.4. Análisis de resultados

En la tabla 4.3 se muestra el compendio de los mínimos de las diferentes curvas trabajadas para la superficie Al(001). Las distancias están dadas en bohr y la energía en eV.

Tabla 4.3: Mínimos encontrados con las diferentes densidades de estados usadas en el estudio de adsorción de H sobre Al(001). La distancia está dada en bohr y la energía en eV.

	Top Distancia, energía	Bridge Distancia, energía	Center Distancia, energía
DOS Elíptica APW	3.8, -1.08	3.0, -1.87	2.6, -0.91
DOS Elíptica bulk FIREBALL	3.4, -2.71	3.0, -2.29	2.2, -1.76
DOS Elíptica Superficie	3.8, -2.09	3.0, -0.57	2.6, -0.96
DOS Superficie FIREBALL	3.4, -2.70	2.6, -1.8	2.2, -1.40
LSD-DFT [119]	3.0, -1.9	2.0, -2.3	2.4, -1.20

La distancia de equilibrio encontrada en este trabajo para la geometría top con la mejor DOS, es decir con la DOS de FIREBALL para la superficie de Al(001) es de 3.4 bohr con un mínimo de energía dado en 2.70 eV mientras que la dada por un cálculo más complejo, LSD-DFT es de 3.0 bohr y el mínimo de energía de 1.9 eV.

En el sitio bridge al realizar la comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo con las diferentes DOS utilizadas y el cálculo realizado con LSD-DFT [119] se observan dos aspectos importantes, uno con respecto a la distancia de equilibrio y el otro con respecto a la energía. Para la distancia se tiene que las distancias obtenidas mediante el modelo de enlaces

de a pares son mayores, mientras que la energía del cálculo realizado con LSD-DFT (2.3 eV) está en el rango de energías que da el modelo de enlaces de a pares con las diferentes DOS (0.57 eV hasta 2.29 eV). La comparación más importante es con la DOS de superficie de FIREBALL, en este caso la diferencia entre la energía con LSD-DFT y nuestro cálculo es de 0.5 eV.

Los datos obtenidos para el sitio center con la DOS de superficie de FIREBALL coinciden con el trabajo realizado con LSD-DFT. En general se puede decir que los resultados obtenidos en este trabajo son confiables y comparables con trabajos donde se utilizan métodos más pesados computacionalmente.

4.4. Comparación entre la adsorción de H sobre Al(111) y Al (001)

Finalmente, mostramos los ajustes que se tienen para las curvas de energía que calculamos con la densidad de estados de la superficie Al(111) y Al (001) de FIREBALL mediante el potencial de Morse, figura 4.17. El modelo de enlaces de a pares ha sido analizado exhaustivamente en trabajos anteriores [58] y se ha demostrado que a distancias grandes ($z > 3$ Bohr) este modelo no responde bien. Existe entonces una opción para distancias mayores, en la cual se desprecian todos los términos cruzados. Sin embargo en este trabajo no se ha hecho uso de esta opción y hemos trabajado a distancias donde el cálculo es válido, ya que lo que nos interesa es analizar el efecto de la densidad de estados de la superficie.

La opción utilizada es la más completa y el que no tenga un límite asintótico correcto no quiere decir que el modelo esté conceptualmente erróneo. Existen varios modelos donde se trabaja la interacción superficie-átomo en diversos rangos de distancias [120, 121]. En particular, en la quimisorción la literatura muestra que los mejores resultados se obtienen teniendo en cuenta dos aproximaciones límites [122], una para hopping débil a grandes distancias, y la otra para distancias cercanas del adsorbato al sustrato, donde se obtiene un aumento de la repulsión coulombiana ya que las distribuciones electrónicas del adsorbato y el sustrato se solapan.

Para el ajuste de las curvas se usa el potencial Morse sabiendo que a distancias mayores de 8 Bohr, la curva tiende a cero en energía. De interés es calcular las frecuencias vibracionales, para esto hemos tomado el potencial de Morse dado por:

$$f(x) = D \left(1 - \exp[-k(x - R_e)/R_e] \right)^2 - D, \quad (4.3)$$

donde D es el valor mínimo de energía, R_e es la ubicación del mínimo y k es una constante. Para la frecuencia vibracional se realiza una aproximación armónica alrededor del mínimo dada por:

$$\omega_e = \frac{k}{R_e} \left\{ \frac{2D}{m_r} \right\}^{1/2}, \quad (4.4)$$

m_r es la masa reducida del sistema. Los resultados de las frecuencias de vibración se presentan en la tabla 4.4.

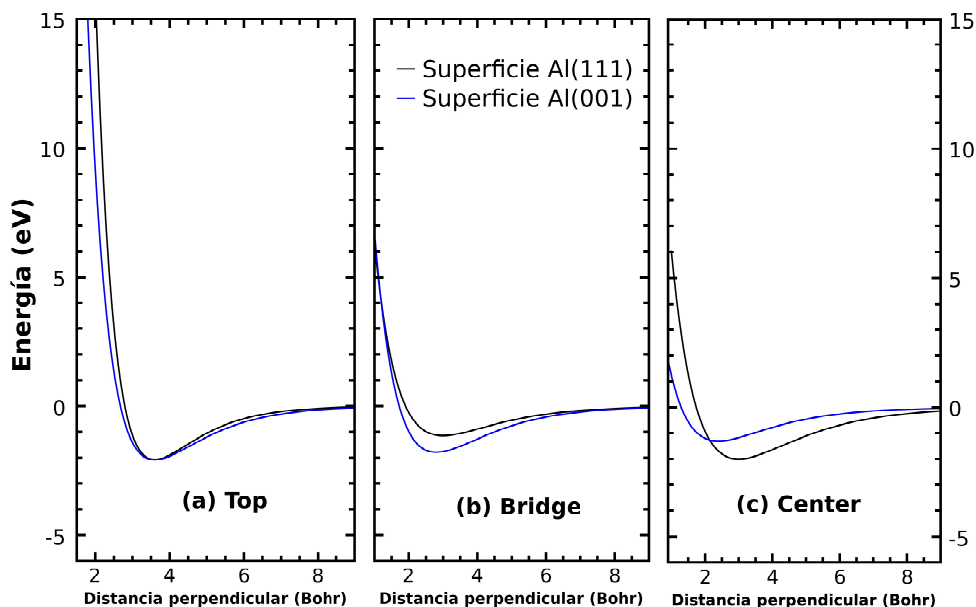


Figura 4.17: Comparación curvas de energía de adsorción del H sobre la superficie Al(001) (línea azul) y Al(111) (línea negra) ajustadas con el potencial Morse a) sitio top, b) sitio bridge y c) sitio hollow / center.

Se observa en la figura 4.17 a) que la diferencia en las curvas para el sitio top es en la distancia de equilibrio, el mínimo es sólo de 0.01 eV, es decir que en este caso el adsorbato no diferencia entre una superficie de Al(111) ó una de Al(001). En la geometría bridge 4.17 b) la superficie Al(001) es más estable en 0.6 eV y en el caso de la geometría hollow/center 4.17 c) es más estable el sistema con la superficie Al(111) en 0.6 eV y las distancias de equilibrio son notablemente diferentes. Hay que tener en cuenta que en el caso de la geometría hollow/center 4.17 c) para la superficie Al(111) se tienen tres primeros vecinos, mientras que para la superficie Al(001) son cuatro los primeros vecinos, esto puede explicarla diferencia del mínimo en la distancia de equilibrio.

En la tabla 4.4 se presentan los resultados de energía, distancia y frecuencias de vibración para este trabajo que ha sido realizado con el modelo de enlaces de a pares haciendo uso de la DOS de la superficie correspondiente (Al(111) ó Al (001)). Igualmente se escribieron los resultados obtenidos en la referencia [119], cálculo realizado por medio de LSD-DFT y los resultados obtenidos en trabajos anteriores con el modelo de enlaces de a pares pero con la DOS elíptica de bulk [58]. Particularmente para la superficie Al(001) se transcriben los datos de un trabajo experimental [123] en el cual se utilizaron técnicas de EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) y TDS (Thermal-Desorption Spectroscopy) donde el rango de temperaturas es desde 150 K hasta 360 K, esto para los datos de frecuencia de vibración.

En el caso de las energías para la superficie Al(111) nuestro trabajo tiene resultados que

4.4 Comparación entre la adsorción de H sobre Al(111) y Al(001)

Tabla 4.4: La energía de ligadura (eV). La distancia de equilibrio a la superficie (Bohr) y la energía de vibración (meV).

		H/Al(111)			H/Al(001)		
		Top	Bridge	Hollow	Top	Bridge	Center
Energía	Este trabajo	-2.08	-1.15	-2.00	-2.09	-1.80	-1.30
	LSD-DFT [119]	-1.9	-1.9	-1.9	-1.9	-2.3	-1.4
	Modelo de enlaces de a pares [58]	-1.5	-1.8	-1.6	-1.5	-2.0	-1.4
Distancia	Este trabajo	3.6	3.0	3.0	3.6	2.8	2.4
	LSD-DFT [119]	2.9	2.0	1.9	3.0	2.0	2.4
	Modelo de enlaces de a pares [58]	3.4	2.7	2.6	3.4	2.6	2.2
Frecuencia	Este trabajo	254	166	157	222	175	144
	LSD-DFT [119]	300	150	120	210	130	70
	Modelo de enlaces de a pares [58]	260	169	161	199	167	68
	Experimental [123]	-	-	-	217	139	-

coinciden con el trabajo realizado con LSD-DFT, mejorando de esta manera los resultados obtenidos anteriormente por el modelo de enlaces de a pares con densidades de estados semi-elípticas. En el caso de la superficie Al(001) la coincidencia de resultados no es tan cercana como en la superficie Al(111), y las energías obtenidas con el modelo de enlace de a pares con DOS semi-elípticas muestran algunos cambios, siendo el más importante el del sitio top, sin embargo, este cambio es interesante ya que acerca el valor de energía al dado por la referencia trabajada con LSD-DFT.

En el caso de las distancias perpendiculares entre el adsorbato y la superficie se tiene un comportamiento en el cual las distancias para la adsorción en la superficie Al(111) han cambiado al comparar los dos cálculos realizados con el modelo de enlaces de a pares, en el caso de la superficie Al(001) el cambio es mínimo pero siempre mayor cuando se trabaja con la DOS de FIREBALL. Comparando estas distancias obtenidas con las dadas por el cálculo LSD-DFT se observa que para ambas superficies las distancias obtenidas por medio del método de enlaces de a pares son mayores.

En ambas superficies las frecuencias de vibración tienen el mismo orden tanto para el trabajo realizado con la densidad de estados de superficie de FIREBALL como en los trabajos que se usan para comparación, $\omega^{\text{top}} > \omega^{\text{bridge}} > \omega^{\text{center}}$. Al estudiar nuestros resultados observamos que con los datos experimentales, superficie Al(001), existe una buena concordancia en el sitio top, mientras que en el sitio bridge la concordancia no es tan buena, sin embargo, estos cambios pueden deberse a la cantidad de vecinos que se han utilizado en el cálculo. Observamos también que las frecuencias de vibración del sistema H/Al(111) cuando se han trabajado con el modelo de enlaces de a pares con DOS semi-elípticas son mayores, pero en el caso de la superficie Al(001) las frecuencias son menores.

Tenemos entonces finalmente que el modelo de enlaces de a pares es un método que parece ser sensible a las densidades de estados utilizadas. De este modo, utilizar la densidad de estados dada por un cálculo ab-initio ayuda a obtener mejores resultados en la quimi-adsorción de sistemas hidrogenoides sobre superficies metálicas, tal como se ha demostrado en

este caso con el sistema H/Al.

4.5. Conclusiones

Hemos estudiado la adsorción de átomos de hidrógeno sobre superficies de Al(111) y Al(001) con el modelo de enlaces de a pares. Hemos observado que nuestro modelo funciona bien, se le ha dado la versatilidad de incorporar densidades de estados correctas y considerar efectos de superficie. Los resultados están en acuerdo con cálculos mucho más complejos. Estos resultados sientan bases para seguir avanzando en el desarrollo del modelo y de esta manera poder considerar adsorbatos y sustratos más complejos (por ejemplo alcalinos sobre grafeno), además de ir más allá de la aproximación Hartree-Fock y considerar efectos de correlación fuerte en el adsorbato.

Luego de haber realizado un estudio de adsorción con densidades de estados elípticas tanto para el bulk como para cada una de las láminas superficiales, hemos hecho uso de densidades de estados correctas, las cuales fueron calculadas mediante LDA-DFT con el programa FIREBALL. Para las curvas de energía obtenidas con las DOS correctas calculamos las frecuencias de vibración mediante un ajuste con el potencial de morse, teniendo que el ordenamiento para las dos superficies es $\omega^{\text{top}} > \omega^{\text{bridge}} > \omega^{\text{center}}$ lo cual está de acuerdo con datos obtenidos por cálculos más complejos y en el caso de la superficie de Al(001) coinciden con resultados experimentales.

Conclusiones

Una de las propiedades más estudiadas para sistemas nanométricos recientemente es la conducción por medio de partículas o de moléculas. Para esto es necesario conocer claramente las propiedades del dispositivo central y también la densidad de estados de las puntas, ya que de esto dependen los canales de conducción. Hemos realizado un estudio de propiedades electrónicas, específicamente de la densidad de estados para diferentes sistemas: aluminio, grafito, grafeno, diamante y puntas de Pd con crecimientos en las direcciones (001) y (111) así como también para las superficies (001) y (111).

Para los sistemas de Pd hemos realizado el estudio de índices de reactividad para los diferentes contactos de Pd. Los resultados de electrofilicidad indican que las puntas orientadas en la dirección (111) son más reactivas que las crecidas en la dirección (111) y a su vez estas más reactivas que las superficies (001) y (111). Por otro lado, la función de Fukui local muestra preferencia en los átomos terminales de las puntas por posibles enlaces químicos, tanto para las puntas con orientación (001) y (111). En general se presenta el ordenamiento del sistema más reactivo al menos reactivo como sigue:

punta (111) \rightarrow punta (001) \rightarrow superficie (001) \rightarrow superficie(111)

Por otro lado hemos analizado, por medio de técnicas de densidad funcional y para el término de intercambio y correlación hemos usado la aproximación LDA, la adsorción de átomos de azufre sobre una superficie de Au(111) para una cobertura de $\Theta = 1/3$ para diferentes temperaturas con lo cual hemos explorado una gran variedad de geometrías. Encontramos que para $T > 300$ K los azufres tienen una gran movilidad y pueden migrar de un sitio de adsorción a otro sitio de adsorción diferente. Para temperaturas bajas los átomos se sitúan en sitios hollow y se puede con esto estimar una barrera de activación térmica de 25 – 30 meV. Para esta cobertura hemos encontrado una nueva fase superficial en la cual los átomos de azufre forman una cadena casi-lineal, posicionándose en sitios fcc y hcp, con energías cercanas a las esperadas para la fase conocida $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^0$. Cálculos realizados a los clústers de la celda unidad con el programa GAUSSIAN03 apoyan los resultados obtenidos, sugiriendo una coexistencia de ambas configuraciones a temperaturas menores a los 300 K. Además hemos mostrado que la estabilización de la configuración cuasi-lineal está dada por una mayor interacción de los azufres con el oro luego de que el sistema se relaja.

Para coberturas de $\Theta = 1/2$, hemos trabajado con 2 celdas unidades de diferente tamaño. La más pequeña de las celdas ($2x\sqrt{3}$), presenta coexistencia de las fases dimérica S_2 y fase romboidal. En este punto hemos visto que la posición final a los 800 K da una idea de la posición final de la fase. Corroboramos la gran movilidad la barrera de activación térmica de

4. Conclusiones

25 – 30 meV encontrada en la cobertura $\Theta = 1/3$ ML. Sin embargo, al tener una celda de trabajo tan chica, la movilidad de los átomos de azufre esta muy restringida, además desde la parte experimental tenemos que con una cobertura $\Theta = 1/3$ ML se pueden obtener aglomerados S_n con $n = 2, 4$ y 8 , lo cual claramente no es posible para n mayores de 2 . Por esta razón hemos duplicado la celda de trabajo a $2(2x\sqrt{3})$. En esta celda hemos encontrado coexistencia de átomos aislados en posición hollow, átomos aislados en posiciones que no son hollow y un con los restantes un arreglo que se puede ver como aglomerado de átomos de azufre. Es decir que con el hecho de haber duplicado la celda podemos encontrar las fases que se observan experimentalmente. Igualmente encontramos una barrera térmica a los 300 K.

Hemos estudiado la adsorción de átomos de hidrógeno sobre superficies de Al(111) y Al(001) con el modelo de enlaces de a pares. Hemos observado que nuestro modelo funciona bien, se le ha dado la versatilidad de incorporar densidades de estados correctas, considerar efectos de superficie. Los resultados están en acuerdo con cálculos mucho más complejos. Estos resultados sientan bases para seguir avanzando en el desarrollo del modelo y de esta manera poder considerar adsorbatos y sustratos más complejos (por ejemplo alcalinos sobre grafeno), además de ir más allá de la aproximación Hartree-Fock y considerar efectos de correlación fuerte en el adsorbato.

Luego de haber realizado un estudio de adsorción con densidades de estados elípticas tanto para el bulk como para cada una de las superficies, hemos hecho uso de densidades de estados correctas, las cuales fueron calculadas mediante LDA-DFT con el programa FIREBALL. Para las curvas de energía obtenidas con las DOS correctas calculamos las frecuencias de vibración mediante un ajuste con un potencial morse, teniendo que el ordenamiento para las dos superficies es $\omega^{\text{top}} > \omega^{\text{bridge}} > \omega^{\text{center}}$ que está de acuerdo con datos obtenidos por cálculos más complejos y en el caso de la superficie de Al(001) coinciden con datos experimentales.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:864, 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:1136, 1965.
- [3] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40:3979, 1989.
- [4] A. A. Demkov, J. Ortega, O. F. Sankey, and M. P. Grumbach. Electronic structure approach for complex silicas. *Phys. Rev. B*, 52:1618, 1995.
- [5] James P. Lewis, Kurt R. Glaesemann, Gregory A. Voth, Jurgen Fritsch, Alexander A. Demkov, José Ortega, and Otto F. Sankey. Further developments in the local-orbital density-functional-theory tight-binding method. *Phys. Rev. B*, 64:195103, 2001.
- [6] Pavel Jelínek, Hao Wank, James P. Lewis, Otto F. Sankey, and José Ortega. Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in ab initio tight-binding methods. *Phys. Rev. B*, 71:235101, 2005.
- [7] GAUSSIAN 03 (Rev. D.1) M. J. Frisch et al. *Gaussian Inc. Wallingford CT*, 2005.
- [8] Karlheinz Schwarz and Peter Blaha. Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science*, 28:259, 2003.
- [9] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [10] José M et al. Soler. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:2745, 2002.
- [11] J. Moreland and J.W. Ekin. Electron tunneling experiments using Nb-Sn break junctions,. *J. Appl. Phys.*, 58:3888, 1985.
- [12] Varlei Rodrigues, Tobias Fuhrer, and Daniel Ugarte. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4124, 2000.
- [13] N. Agrait, A. Levi Yeyati, and Jan M van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports*, 377:81, 2003.
- [14] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278:252, 1997.

BIBLIOGRAFÍA

- [15] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald. Single-molecule circuits with well-defined molecular conductance. *Nano Lett.*, 6:458, 2006.
- [16] R. G. Parr and R. G. Pearson. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:7512, 1983.
- [17] R. G. Parr and W. Yang. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 106:4049, 1984.
- [18] W. Yang and R. G. Parr. Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82:6723, 1985.
- [19] Weitao Yang, Robert G. Parr, and R. Pucci. Electron density, Kohn-Sham frontier orbitals, and Fukui functions. *J. Chem. Phys.*, 81:2862, 1984.
- [20] R. Dronskowski. Theoretical increments and indices for reactivity, acidity and basicity within solid-state materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:7230, 1992.
- [21] Miquel Solá. Principios fundamentales de reactividad química basados en la estructura electrónica de las moléculas. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, page 12, 2001.
- [22] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [23] S. C. Gómez-Carrillo, J. Ortega, and Pablo Guillermo Bolcatto. Reactivity indexes for different geometries of palladium leads. *Journal of Physics: Conference Series*, 167:012062, 2009.
- [24] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura, and S. Kono. Adsorption of thiolates to singly coordinated sites on Au(111) evidenced by photoelectron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 90:066102, 2003.
- [25] N. G. Tognalli, A. Fainstein, C. Vericat, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza. Exploring three-dimensional nanosystems with raman spectroscopy: Methylene blue adsorbed on thiol and sulfur monolayers on gold. *J. Phys. Chem. B.*, 110:354, 1996.
- [26] F. T. Arce, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia. Complex structural dynamics at adsorbed alkanethiol layers at Au(111) single-crystal domains. *Langmuir*, 14:7203, 1998.
- [27] J.Nara, S. Higai, Y. Morikawa, and T. Ohno. Adsorption structure of benzenethiol on Au(111) first-principles study. *Applied Surf. Sci.*, 237:433, 2004.
- [28] J.Nara, S. Higai, Y. Morikawa, and T. Ohno. Density functional theory investigation of benzenethiol adsorption on Au(111). *J. Chem. Phys.*, 120:6705, 2004.
- [29] C. Vericat, M. E. Vela, J. Gago, and R. C. Salvarezza. Sulfur electroadsorption on Au(111). *Electrochimica acta*, 49:3643, 2004.
- [30] Miao Yu, H. Ascolani, G. Zampieri, D. P. Woodruff, C. J. Satterley, Robert G. Jones, and V. R. Dhanak. The structure of atomic sulfur phases on Au(111). *J. Phys. Chem. C*, 111:10904, 2007.

BIBLIOGRAFÍA

- [31] C. Vericat, G. Andreasen, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza. Dynamics of potential-depnt transformations in sulfur adlayers on Au(111) electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 104:302, 2000.
- [32] Monika M. Biener, Juergen Biener, and Cynthia M. Friend. Revisiting the S-Au(111) interaction: static or dynamic. *Langmuir*, 21:1668, 2005.
- [33] Monika M. Biener, Juergen Biener, and Cynthia M. Friend. Sulfur-induced mobilization of Au surface atoms on Au(111) studied by real-time STM. *Surf. Sci.*, 601:1659, 2007.
- [34] P. G. Lustemberg, C. Vericat, G. A. Benitez, M. E. Vela, N. Tognalli, A. Fainstein, M. L. Martiarena, and R. C. Salvarezza. Spontaeusly formed sulfur adlayers on gold in electrolyte solutions: adsorbed sulfur or gold sulfide. *J. Phys. Chem. C*, 112:11394, 2008.
- [35] José A. Rodriguez, Joseph Dvorak, Thomas Jirsak, Gang Liu, Jan Hrbek, Yosslen Aray, and Carlos Gonzalez. Coverage effects and the nature of the metal-sulfur bond in S/Au(111): High-resolution photoemission and density-functional studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:276, 2003.
- [36] J. Gottschalck and B. Hammer. A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111). *J. Chem. Phys.*, 116:784, 2002.
- [37] P. Fenter, F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger, and M.J. Bedzyka. On the structure and evolution of the buried S/Au interface in self-assembled monolayers: X-ray standing wave results. *Surf. Sci.*, 412:213, 1998.
- [38] Sandra Carolina Gómez-Carrillo and Pablo Guillermo Bolcatto. Coexistence of $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ and quasi linear phases of sulfur adsorbed ($\theta = 1/3$ on a gold (111) substrate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:461, 2011.
- [39] Sandra Carolina Gómez-Carrillo and Pablo Guillermo Bolcatto. Sulfur adsorbed ($\theta = 1/2$) on gold (111) substrate. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2012. DOI 10.1007/s10948-012-1694-y.
- [40] Sandra Carolina Gómez-Carrillo and Pablo Guillermo Bolcatto. Exploring the $t - \theta$ phase-diagram of S adsorbed on au(111) substrate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013. En publicación.
- [41] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte. Quantum conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties. *Phys. Rev. B*, 65:153402, 2002.
- [42] P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, and M. C. G. Passeggi. Interaction between atoms and surfaces: A bond-pair description based on an extended Anderson model. *Phys. Rev. B*, 58:5007, 1998.
- [43] P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, and M. C. G. Passeggi. Test of a bond-pair model for the first-row hydrides. *Phys. Rev. A*, 50:4642, 1994.
- [44] E. C. Goldberg, A. Martin-Rodero, R. Monreal, and F. Flores. A MO theory for chemisorption and physisorption. I. The case of He on metals. *Phys. Rev. B*, 39:5684, 1989.

BIBLIOGRAFÍA

- [45] P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124:41, 1961.
- [46] M Born and R Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [47] Ira N. Levine. *Química Cuántica 5 edición*. edited por Pearson Educación S. A., 2005.
- [48] Peter Atkins and Ronald Friedman. *Molecular quantum mechanics, fourth edition*. oxford University press, 2005.
- [49] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *J. Phys. C.*, 5:1692, 1972.
- [50] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33:8800, 1986.
- [51] y G. J. Iafrate J. B. Krieger, Y. Li. Construction and application of an accurate local spin-polarized Kohn-Sham potential with integer discontinuity: Exchange-only theory. *Phys. Rev. A*, 45:101, 1992.
- [52] y G. J. Iafrate J. B. Krieger, Y. Li. Systematic approximations to the optimized effective potential: Application to orbital-density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 46:5453, 1992.
- [53] y G. J. Iafrate J. B. Krieger, Y. Li. Self-consistent calculations of atomic properties using self-interaction-free exchange-only Kohn-Sham potentials. *Phys. Rev. A*, 47:165, 1993.
- [54] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [55] A. P. Horsfield. Efficient ab initio tight binding. *Phys. Rev. B*, 56:6594, 1997.
- [56] P. O. Löwdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, 18:365, 1950.
- [57] D. W. Bullet. The renaissance and quantitative development of the tight-binding method. *Solid State Phys.*, 35:129, 1980.
- [58] Pablo Guillermo Bolcatto. *Interacción de iones y átomos con superficies: Un modelo de enlaces de a pares*. PhD thesis, Universidad Nacional de Rosario, 1996.
- [59] E. N. Economou. *Green's Function in Quantum Physics*. Springer series in Solid State Sciences, 1983.
- [60] Silvano Sferco. Apuntes curso de estructura electrónica de sólidos. 2008.
- [61] Papaconstantopoulos D. A. *Handbook of the band structures of elemental solids*. Plenum Press, New York and London, 1986.
- [62] Safa O. Kasap and Peter Capper. *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Springer, 2006.
- [63] Newton Ooi, Asit Rairkar, and James B. Adams. Density functional study of graphite bulk and surface properties. *Carbon*, 44:231, 2006.

BIBLIOGRAFÍA

- [64] R. H. M. Smith, C. Untiedt, A. I. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek. Common origin for surface reconstruction and the formation of chains of metal atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 87(26):266102, 2001.
- [65] Gaston Corthey, Aldo A. Rubert, Guillermo A. Benitez, Mariano H. Fonticelli, and Roberto Salvarezza. Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy characterization of alkanethiols adsorbed on palladium surfaces. *J. Phys. Chem.*, 113:6735, 2009.
- [66] M. A. Romero, S. C. Gómez Carrillo, P. G. Bolcatto, and E. C. Goldberg. Spin fluctuations effects on the conductance through a single Pd atom contact. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:215602, 2009.
- [67] M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, and K. Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *prb*, 65:165401, 2002.
- [68] Supriyo Datta. *Quantum transport: Atom to transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [69] Juan Carlos Cuevas and Elke Scheer. *MOLECULAR ELECTRONICS: An Introduction to Theory and Experiment*. World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology, 2010.
- [70] K. S. Thygesen and K. W. Jacobsen. Conduction mechanism in a molecular hydrogen contact. *prl*, 94:036807, 2005.
- [71] J. C. Cuevas, J. Heurich, F. Pauly, W. Wenzel, and Gerd Schön. Towards a theory of electrical transport through atomic and molecular junctions. *Phase Transitions*, 77:175, 2004.
- [72] J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, and A. Martín Rodero. Microscopic origin of conducting channels in metallic atomic-size contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 80:1066, 1998.
- [73] Y. Selzer and D. L. Allara. Single molecule electrical junctions. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 57:593, 2006.
- [74] C. G. Zhan, J. A. Nichols, and D. A. Dixon. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. *J. Phys. Chem. A.*, 107:4184, 2003.
- [75] Pearson R. G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85:3533, 1963.
- [76] Pearson R. G. Acids and bases. *Science*, 151:172, 1966.
- [77] Alimet Sema Ozen, Frank De Proft, Viktorya Aviyente, and Paul Geerlings. Interpretation of hydrogen bonding in the weak and strong regions using conceptual DFT descriptors. *J. Phys. Chem A*, 110:5860, 2006.
- [78] Andreea C. Gluhoi and Bernard E. Nieuwenhuys. Catalytic oxidation of saturated hydrocarbons on multicomponent Au/Al₂O₃ catalysts: Effect of various promoters. *Catalysis Today*, 119:305, 2007.
- [79] M. Gasior, B. Grzybowska, K. Samson, M. Ruszel, and J. Haber. Oxidation of CO and C₃ hydrocarbons on gold dispersed on oxide supports. *Catalysis Today*, 91:131, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

- [80] D. Andreeva, P. Petrova, L. Ilieva, J.W. Sobczak, and M.V. Abrashev. Design of new gold catalysts supported on mechanochemically activated ceria-alumina, promoted by molybdena for complete benzene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77:364, 2008.
- [81] Hilde Dyrbeck and Edd A. Blekkan. Au/TiO₂ as a catalyst for the selective hydrogen combustion (SHC) applied to the catalytic dehydrogenation of propane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 167:331, 2007.
- [82] Giulia Bernardotto, Federica Menegazzo, Francesco Pinna, Michela Signoretto, Giuseppe Cruciani, and Giorgio Strukul. New Pd-Pt and Pd-Au catalysts for an efficient synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ under very mild conditions. *Applied Catalysis A: General*, 358:129, 2009.
- [83] Federica Menegazzo, Michela Signoretto, Maela Manzoli, Flora Boccuzzi, Giuseppe Cruciani, Francesco Pinna, and Giorgio Strukul. Influence of the preparation method on the morphological and composition properties of Pd-Au/ZrO₂ catalysts and their effect on the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. *Journal of Catalysis*, 268:122, 2009.
- [84] Feg-Wen Chang, Ti-Cheng Ou, L. Selva Roselin, Wun-Syong Chen, Szu-Chia Lai, and Hsiao-Min Wu. Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over bimetallic Au-Cu/TiO₂-Fe₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 313:55, 2009.
- [85] M. J. Lippits, R. R. H. Boer Iwema, and B.E. Nieuwenhuys. A comparative study of oxidation of methanol on γ -Al₂O₃ supported group IB metal catalysts. *Catalysis Today*, 145:27, 2009.
- [86] C. Milone, M.C. Trapani, and S. Galvagno. Synthesis of cinnamyl ethyl ether in the hydrogenation of cinnamaldehyde on Au/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 337:163, 2008.
- [87] Xiuli Li, Baozong Li, Manhuan Cheng, Yukou Du, Xiaomei Wang, and Ping Yang. Catalytic hydrogenation of phenyl aldehydes using bimetallic Pt/Pd and Pt/Au nanoparticles stabilized by cubic silsesquioxanes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 284:1, 2008.
- [88] A. Cossaro et al. Electronic and geometric characterization of the l-cysteine paired-row phase on Au(110). *Langmuir*, 22:11193, 2006.
- [89] C. Kergueris *et al.* Electron transport through a metal-molecule-metal junction. *Phys. Rev. B*, 59:12505, 1999.
- [90] J. Ulrich, D. Esrail, W. Pontius, L. Venkataraman, D. Millar, and L. H. Doerrler. Variability of conductance in molecular junctions. *J. Phys. Chem. B*, 110:2462, 2006.
- [91] X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S. M. Lindsay, and N. Tao. Conductance of single alkanedithiols: Conduction mechanism and effect of molecule-electrode contacts. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:2135, 2006.
- [92] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, and F. Evers. Charge transport in single Au — alkanedithiol — Au junctions: Coordination geometries and conformational degrees of freedom. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:318, 2008.

BIBLIOGRAFÍA

- [93] M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. van Ruitenbeek. Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes. *Phys. Rev. Lett.*, 101:046801, 2008.
- [94] A. M. Venezia, V. La Parola, G. Deganello, B. Pawelec, and J. L. G. Fierro. Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds. *Journal of Catalysis*, 215:317, 2003.
- [95] A. M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, V. La Parola, S. Scire, and G. Deganello. Combined effect of noble metals (Pd, Au) and support properties on HDS activity of Co/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 353:296, 2009.
- [96] C. Vericat, M. E. Vela, G. Andreasen, R. C. Salvarezza, L. Vázquez, and J. A. Martin-Gago. Sulfur-substrate interactions in spontaneously formed sulfur adlayers on Au(111). *Langmuir*, 17:4919, 2001.
- [97] Su Ying Quek, Monika M. Biener, Juergen Biener, Joydeep Bhattacharjee, Cynthia M. Friend, Umesh V. Waghmare, and Efthimios Kaxiras. Rich coordination chemistry of Au adatoms in gold sulfide monolayer on Au(111). *J. Phys. Chem. B*, 110:15663, 2006.
- [98] J. Avila, A. Mascaraque, E. G. Michel, M. C. Asensio, G. LeLay, J. Ortega, R. Pérez, and F. Flores. Dynamical fluctuations as the origin of a surface phase transition in Sn/Ge(111). *Phys. Rev. Lett.*, 82:442, 1999.
- [99] D. Farías, W. Kaminski, J. Lobo, J. Ortega, E. Hulpke, R. Pérez, F. Flores, and E. G. Michel. Phonon softening, chaotic motion and order disorder transition in Sn/Ge(111). *Phys. Rev. Lett.*, 91:016103, 2003.
- [100] C. González, F. Flores, and J. Ortega. Soft phonon, dynamical fluctuations, and a reversible phase transition: Indium chains on silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 96:136101, 2006.
- [101] P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, 82:270, 1985.
- [102] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [103] E. C. Goldberg, F. Flores, and R. Monreal. Stationary and dynamical descriptions of strong correlated systems. *Phys. Rev. B*, 71:035112, 2005.
- [104] P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, and M. C. G. Passeggi. Interaction between atoms and surfaces. *Phys. Rev. B*, 58:5007, 1998.
- [105] P. G. Bolcatto, E. C. Goldberg, and M. C. G. Passeggi. Molecular conduction using the parameter-free bond-pair model. *Microelectronics Journal*, 36:605, 2005.
- [106] E. C. Goldberg and F. Flores. Charge exchange in many-body time-dependent processes. *Phys. Rev. B*, 45:8657, 1992.
- [107] Evelina A. García, P. G. Bolcatto, and E. C. Goldberg. Model calculation of the charge transfer in low-energy He⁺ scattering from metallic surfaces. *Phys. Rev. B*, 52:16924, 1995.

BIBLIOGRAFÍA

- [108] Evelina A. García, P. G. Bolcatto, M. C. G. Passeggi, and E. C. Goldberg. Hydrogen scattering from a LiF ionic surface: Madelung potential and local environment effects. *Phys. Rev. B*, 59:13370, 1999.
- [109] G. R. Castro, D. Drakova, M. E. Grillo, and G. Doyen. Comparative theoretical study of atomic hydrogen adsorption on the (110) faces of Al, Cu, Ni and NiAl. *J. Chem. Phys.*, 105:9640, 1996.
- [110] Jorg Meyer and Karsten Reuter. Electron-hole pairs during the adsorption dynamics of O_2 on Pd(100): exciting or not? *New Journal of Physics*, 13:085010, 2011.
- [111] Peter Ferrin, Shampa Kandoi, Anand Udaykumar Nilekar, and Manos Mavrikakis. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surface Science*, 606:679, 2012.
- [112] M. Lindenblatt and E. Pehlke. Ab initio simulation of the spin transition during chemisorption: H/Al(111). *Phys. Rev. Lett.*, 97:216101, 2006.
- [113] M. Lindenblatt and E. Pehlke. Molecular dynamics of nonadiabatic processes at surfaces: Chemisorption of H/Al(111). *Surf. Sci.*, 600:3624, 2006.
- [114] J. Boh, G. Eilmsteiner, K. D. Rendulic, and A. Winkler. Adsorption and abstraction of atomic hydrogen (deuterium) on Al(100). *Surf. Sci.*, 395:98, 1998.
- [115] F. J. García-Vidal, A. Martín-Rodero, F. Flores, J. Ortega, and R. Pérez. Molecular-orbital theory for chemisorption: The case of H on normal metals. *Phys. Rev. B*, 44:11412, 1991.
- [116] Matthias Timmer and Peter Kratzer. Electron-hole spectra created by adsorption on metals from density functional theory. *Phys. Rev. B*, 79:165407, 2009.
- [117] Jianchuan Wang, Yong Du, Yi Kong, Honghui Xu, Chao Jiang, Yifang OuYang, and Lixian Sun. The effect of Ti atom on hydrogenation of Al(111) surface: First-principles studies. *International Journal of Hydrogen energy*, 35:609, 2010.
- [118] Phung Thi Viet Bac and Hiroshi Ogawa. Hydrogen atom adsorption on aluminum icosahedral clusters: A DFT study. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:S675, 2011.
- [119] H. Hjelmberg. Hydrogen chemisorption on Al, Mg and Na surfaces calculation of adsorption sites and binding energies. *Surf. Sci.*, 81:539, 1979.
- [120] P. Nordlander and J. C. Tully. Energy shifts and broadening of atomic levels near metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 42:5564, 1990.
- [121] P. Nordlander. Lifetimes of negative-ion states near metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 46:2584, 1992.
- [122] T. Einstein. Short-chain model of chemisorption: Exact and approximate results. *Phys. Rev. B*, 11:577, 1975.
- [123] J. paul. Hydrogen adsorption on Al(100). *Phys. Rev. B*, 37:6164, 1988.

Agradecimientos

Finalmente llega el momento de escribir las últimas líneas de la tesis, esas líneas que se escriben personalmente y que no tienen ninguna corrección, las líneas donde los sentimientos se expresan y debe aflorar el agradecimiento para personas que entre lágrimas y sonrisas, buenos momentos y momentos no tan buenos, acompañaron este camino.

Son muchas las personas a las que debo agradecer tanto en Colombia, - porque el sueño de realizar un doctorado nació en Colombia - como en Argentina. Muchas personas a las que les debo agradecer seguramente no las escribiré por cuestión de espacio, pero espero que esas personas sepan que les agradezco su apoyo.

Obviamente este proceso no se hubiera llevado a cabo sin personas que dieran su firma para comenzar la inscripción, y que finalmente son tan responsables como yo de la culminación del trabajo, de esta manera agradezco a Pablo Bolcatto por la dirección del trabajo, y a Edith Goldberg por la codirección del mismo. A los dos estoy agradecida por el apoyo y la confianza depositada, además de la paciencia que un trabajo de doctorado conlleva. A Rafael Rey por haber sido el codirector de mi beca. Las instituciones detrás de esto, la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, en particular el Departamento de Física donde desarrolle todo mi trabajo y a CONICET ente que me dio la beca. Agradezco a todos los docentes del Departamento de Física quienes fueron y serán mis compañeros de trabajo.

Agradezco a mi familia, que siempre ocupa un lugar muy grande en mi corazón, pero como no ser grande ese espacio si mi familia es grande, entre Gómez y Carrillo. No sólo agradezco a la familia que tengo en Colombia, mi mamá, mis hermanos, mis primos y primas, mis tíos y tías, sino también a las personas de Argentina que me ayudaron en las diferentes etapas de mi vida. Entonces agradezco a mi familia en Colombia porque entre todos fueron los verdaderos culpables de que un día pudiera venir a estudiar a Argentina ya que no sólo me dieron apoyo moral, sino también económico. Luego en Argentina a la Familia Rau, que fueron un importante punto de apoyo en la adaptación al país y también a la Familia Rosso quienes han sido una gran ayuda en los últimos años.

Pero debo dar agradecimientos especiales a ciertas personas de mi familia. A mi mamá que afortunadamente pudo estar conmigo el día del cierre de esta aventura, y quien junto a mi papá nos enseñó que los sueños no se persiguen sino que se construyen, que esos sueños y las metas de la vida pueden cambiar pero siempre por una meta o un sueño que nos haga mejor personas. A Sebastián que fue el pilar donde me sostuve cada vez que sentía que iba en picada, y quien me daba ánimo en mis malos momentos, gracias amor, tus palabras, consejos y compañía me ayudaron a equilibrar.

4. Agradecimientos

El empuje final me lo dio mi linda niña Fernanda, gracias gordita el final de este capítulo fue el inicio de otro, el de ser tu madre, y eso fue justamente lo que necesitaba para lograr terminar el doctorado.

A todos los que por algún motivo u otro estuvieron conmigo en este camino... Gracias.